

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés et énergétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Charles-Victor Hémary

Thèse dirigée par **Philippe MARTY**
co-encadrée par **Franck PRA**

préparée au sein du **Laboratoire des Echanges Thermiques**
(CEA Grenoble)
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Etude des phénomènes thermiques dans les batteries Li-ion

Thèse soutenue publiquement le **12 Novembre 2013**,
devant le jury composé de :

Mme. Sophie DIDIERJEAN

Professeur (LEMTA, Nancy), Rapporteur

M. Jean-Pierre BEDECARRATS

Professeur (LATEP, Pau), Rapporteur

M. Yann BULTEL

Professeur (LEPMI, Grenoble), Président du jury

M. Franck PRA

Ingénieur (CEA Grenoble, LETh), Encadrant

M. Philippe MARTY

Professeur (LEGI, Grenoble), Directeur de thèse

M. Sylvain LALLICH

Docteur (RENAULT), Examineur



Remerciements

Ces trois années de thèses se sont déroulées à un rythme effréné, et m'ont permis d'approfondir considérablement mes connaissances scientifiques et techniques d'une part, mais aussi d'en apprendre plus sur moi-même d'autre part. Trois ans de thèses c'est aussi de belles rencontres, et je souhaite remercier et saluer un certain nombre de personnes.

En premier lieu, je souhaite remercier du fond du cœur Franck PRA, pour son implication dans l'encadrement de cette thèse au quotidien. Tu m'as permis de délimiter le champ d'action de la thèse, tout en répondant à mes questions de manière avisée. Je salue également ta patience pour la relecture consciencieuse de ce mémoire. Je suis ravi d'être le premier thésard que tu as encadré à 100%.

Je suis également reconnaissant en vers Philippe MARTY, pour avoir dirigé cette thèse avec dynamisme et sérénité. Merci pour le temps que tu m'as consacré.

BATman n'aurait pu être sans ses compères, je tiens donc à remercier Jean-François ROBIN, pour avoir dirigé le projet BATman, et le temps qu'il m'a consacré. Pierre NIVELON, Lucas CHAMPELOVIER, mais aussi Jérôme BENTIVOGLIO, Amélie MAISSE, et Grégory CWICLINSKI, m'ont également permis de "faire tomber ces deux manips en marche". Merci à vous.

Merci à Patrice TOCHON de m'avoir accueilli dans son laboratoire du CEA de Grenoble. Je salue également l'assistante du laboratoire Monique SABATE, pour son implication. Merci à vous deux pour ce beau pot de départ.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du Jury:

M. BULTEL, merci d'avoir accepté de présider ce jury que vous avez mené avec une efficacité remarquable. Merci également à Mme Sophie DIDIERJEAN et M. Jean-Pierre BEDECARRATS pour avoir rapporté ce manuscrit. Merci pour vos remarques et vos questions pertinentes. Merci à M. Sylvain LALLICH d'avoir représenté le constructeur automobile RENAULT dans ce jury, et pour ses remarques suggérées pendant la thèse.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du laboratoire LETH du CEA Grenoble pour leur accueil et leur gentillesse. Merci aux thésards, CDD, alternant et stagiaires pour l'ambiance (cela me fait penser qu'il y avait un DRT aussi). Plus particulièrement, merci à Martin LONGEON et Clément MAGALLON pour l'ambiance dans le bureau. Je remercie également Pierre PARDO, pour le soutien mutuel pendant la rédaction. Merci à Marion RATEL, Adèle SOUPART, Rémi DINSENMEYER, Rémi BERTOSSI, Davy KAOPHONE, Florian TINGAUD, Armel GONDA, Paul BONNAMY, David BELLARD, Tristan DESRUES, Bertrand BICHAT, et François ROUSSET (depuis que je te connais, je ne porte plus de polo blanc).

Merci également aux personnes du DTS/LSE et du DEHT/LBA pour l'ensemble des mesures réalisées, mais aussi pour les échanges intéressants.

Plus personnellement, je souhaitais également remercier de tout cœur mes proches, en commençant par mes parents pour leur soutien, et ma grand-mère pour ses encouragements. Mon grand-frère,

Remerciements

Rodolphe, m'a également donné la force de mener à bien ce travail et d'en affronter les difficultés, par sa volonté de se battre contre ses démons intérieurs. Enfin, mon dernier mot ira à Alexandra, qui ne m'a pas seulement soutenu, mais qui m'a surtout supporté pendant ces trois longues années. Nous avons encore de la route à faire ensemble...

Résumé

Les travaux présentés dans cette thèse concernent l'étude thermique des batteries Li-ion en vue d'une application de gestion thermique pour l'automobile. La compréhension des phénomènes thermiques à l'échelle accumulateur est indispensable avant de réaliser une approche de type module ou pack batterie. Ces phénomènes thermiques sont mis en évidence à partir d'une modélisation thermique globale de deux accumulateurs de différentes chimies, en décharge à courant constant. La complexité du caractère résistif de l'accumulateur Li-ion a mené au développement d'un modèle prenant en compte l'interaction entre les phénomènes électrochimiques et thermiques, permettant une approche prédictive de son comportement. Enfin la réalisation de deux boucles expérimentales, de simulation de systèmes de gestion thermique d'un module de batterie, montre les limites d'un refroidissement classique par air à respecter les critères de management thermique. En comparaison, le second système basé sur l'intégration innovante d'un matériau à changement de phase (MCP) se montre performant lors de situations usuelles, de défauts ou encore lors du besoin d'une charge rapide de la batterie.

Mots Clés : Batterie Li-ion, accumulateur, sources de chaleur, couplage thermo-électrochimique, module de batterie, management thermique, refroidissement par air, matériau à changement de phase

Abstract

This work relates to the thermal study of Li-ion batteries in order to develop an optimized battery thermal management system. The understanding of thermal phenomena at cell scale is essential before to undertake an approach of the battery module or pack. Galvanostatic discharges of two kinds of Li-ion cells are modeled to highlight thermal phenomena. The complexity of the resistive behavior of Li-ion cell led to the development of an electrochemical-thermal coupled model to get a predictive approach. Then, two experimental tests benches were designed so as to compare two battery thermal management systems (BTMS). Restrictions of air cooling highlight its disability to achieve thermal management criteria. Innovative integration of a phase change material (PCM) was then tested under several uses of the battery module. This new BTMS showed really promising performances during intensive driving cycles, failure tests, and when a fast charge is needed.

Keywords : Li-ion battery, cell, heat sources, thermo-electrochemical coupling, battery module, battery thermal management system, air cooling, phase change material

Table des matières

Remerciements.....	iii
Table des matières.....	vi
Nomenclature.....	1
Introduction.....	4
CHAPITRE I. Etude Bibliographique.....	8
I. Généralités	9
I.1. Définitions.....	9
I.2. Histoire et contexte	11
I.3. Accumulateurs pour la mobilité.....	12
I.4. Principe de fonctionnement	14
I.5. Sécurité	15
II. Phénomènes thermiques au sein des accumulateurs Li-ion.....	16
II.1. Rôle de la température dans les systèmes électrochimiques secondaires	16
II.2. Description mathématique des sources de chaleur	16
II.2.1. Bilan d'énergie	17
II.2.2. Sources de chaleur du point de vue de la thermodynamique	18
II.3. Paramètres influençant les deux sources de génération de chaleur principales	19
II.3.1. Résistance interne de l'accumulateur Li-ion	19
II.3.2. Dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température	23
II.3.3. Influence de différents paramètres sur les deux sources de chaleur.....	25
a) Effet de la sollicitation	26
b) Effet de l'état de charge (SOC) / profondeur de décharge (DOD)	27
c) Effet de la température	28
d) Effet du couple électrochimique.....	29
II.4. Effets de la température sur l'accumulateur Li-ion	30
II.4.1. Emballement thermique	30
II.4.2. Variation du potentiel en circuit ouvert et de l'état de charge	33
III. Modélisation de l'électrochimie dans une batterie Li-ion	33
III.1. Définitions.....	33
III.2. Modèle électrochimique d'une cellule Li-ion	34
III.2.1. Modèle de l'électrode poreuse de Doyle [64], [65], [67] et Fuller et al. [66], [52]	34
III.2.2. Evolution du modèle de l'électrode poreuse	36
III.2.3. Perspectives d'évolution du modèle de l'électrode poreuse	39
III.2.4. Modélisation de l'électrolyte.....	39
IV. Modélisation thermique des accumulateurs Li-ion.....	40
IV.1. Modèles de couplage électrochimie-thermique.....	41
IV.2. Modèles thermiques faisant intervenir des données expérimentales ou des données de la littérature en sollicitation.....	46
IV.3. Modèles thermiques et aspects géométriques	52
V. Modules et batteries complètes, modélisation et gestion thermique	53
V.1. Modélisation thermique du module/pack batterie	54
V.2. Management thermique par voies actives	56

V.3.	Gestion thermique par voie passive	61
VI.	Conclusions	65
CHAPITRE II. Modélisation Thermique de Décharges Galvanostatiques d'accumulateurs Li-ion..... 67		
I.	Modélisation thermique d'accumulateurs cylindriques.....	68
I.1.	Conditions expérimentales.....	68
II.	Modélisation de l'accumulateur LFP cylindrique	70
II.1.	Données d'entrée du modèle	70
II.1.1.	Données géométriques.....	70
II.1.2.	Propriétés physiques.....	70
a)	Détermination de la masse volumique de l'accumulateur LFP cylindrique	71
b)	Détermination de la capacité calorifique massique de l'accumulateur LFP cylindrique	71
c)	Détermination de la conductivité thermique de l'accumulateur LFP cylindrique.....	71
II.1.3.	Sources de chaleur	73
a)	Détermination de la puissance volumique liée à l'effet Joule dans l'accumulateur	73
b)	Détermination de la puissance volumique liée à la chaleur de réaction	77
II.1.4.	Conditions aux limites	78
II.1.5.	Discrétisation du modèle	79
II.2.	Simulations du comportement thermique de l'accumulateur LFP cylindrique.....	80
III.	Modélisation thermique d'accumulateurs prismatiques.....	84
III.1.	Conditions expérimentales.....	84
III.2.	Modélisation de l'accumulateur LMO prismatique	85
III.2.1.	Données d'entrées du modèle :	85
III.2.2.	Données géométriques.....	85
III.2.3.	Propriétés physiques.....	85
a)	Masse volumique de l'accumulateur LMO prismatique.....	85
b)	Capacité calorifique massique de l'accumulateur LMO prismatique	85
c)	Conductivité thermique de l'accumulateur LMO prismatique	86
III.2.4.	Sources de chaleur	86
a)	Détermination de la puissance volumique liée à l'effet Joule dans l'accumulateur	86
b)	Détermination de la puissance volumique liée à la chaleur de réaction	87
III.2.5.	Conditions aux limites	90
III.3.	Simulations du comportement thermique de l'accumulateur LMO prismatique	90
IV.	Conclusions	93
CHAPITRE III. Modélisation Thermo-Electrochimique d'Accumulateurs Li-ion..... 95		
I.	Description mathématique du modèle thermo-électrochimique	96
I.1.	Modèle macroscopique.....	98
I.1.1.	Equations régissant le comportement thermo-électrochimique de la cellule	99
a)	Transport de matière dans la solution électrolytique	99
b)	Transfert de charge dans la solution	102
c)	Transfert de charge dans la phase solide	102
d)	Interface solide/solution	103
e)	Calcul des sources de chaleur pour le modèle thermique 3D.....	103
I.2.	Modèle microscopique.....	104
I.3.	Modèle thermique	105
I.3.1.	Equation de la chaleur 1D intégrée au modèle électrochimique macroscopique	106

I.3.2.	Modèle thermique 3D.....	106
I.4.	Propriétés physico-chimiques de la solution électrolytique.....	107
I.5.	Prise en compte de la porosité et de la tortuosité des matériaux sur les propriétés physicochimiques.....	107
II.	Modèle 1D LiMn_2O_4/Graphite.....	108
II.1.	Résultats électriques.....	108
II.1.1.	Potentiel en phase solide.....	108
II.1.2.	Potentiel en solution électrolytique.....	109
II.2.	Comportement chimique :.....	110
II.2.1.	Concentration de Li^+ en solution.....	111
II.2.2.	Concentration de Li^+ dans les matériaux actifs des électrodes.....	112
II.3.	Température.....	114
III.	Modèle 3D de l'accumulateur LFP prismatique LiFePO_4/Graphite.....	115
III.1.	Paramètres d'entrée du modèle thermo-électrochimique pour l'accumulateur LFP prismatique.....	115
III.2.	Paramètres retenus pour la modélisation de l'accumulateur LFP prismatique.....	115
III.3.	Géométrie prise en compte pour le modèle 3D thermique LFP prismatique.....	115
III.4.	Résultats en décharges galvanostatiques.....	116
III.4.1.	Modèle électrochimique isotherme.....	116
III.4.2.	Couplage des modèles électrochimique et thermique.....	119
a)	Conductivité électrique du LFP variable selon la sollicitation.....	119
b)	Effet de la variation des propriétés de l'électrode négative.....	122
c)	Effet de la variation des propriétés de l'électrode positive.....	123
d)	Correction liée à la prise en compte de la longueur du séparateur pour une demi-cellule biface.....	125
e)	Suppression de l'hypothèse sur les potentiels en circuit ouvert.....	126
f)	Comparaison des résultats du modèle à 0,5C et à 2C.....	127
III.4.3.	Chaleur générée dans l'accumulateur.....	131
IV.	Conclusions.....	132
CHAPITRE IV. Etude Expérimentale d'un Système de Management Thermique de Batterie Classique.....		134
I.	Description du banc de test.....	135
I.1.	Section d'essais.....	135
I.2.	Instrumentation.....	138
I.2.1.	Capteurs de température.....	138
I.2.2.	Débitmètres.....	139
I.2.3.	Perte de charge et pression absolue.....	140
I.2.4.	Mesure de la tension et du courant de chaque élément chauffant.....	140
I.3.	Organes annexes du banc d'essais.....	140
I.3.1.	Source de chaleur dans les éléments chauffants.....	141
I.3.2.	Alimentation électrique des cartouches chauffantes.....	141
I.3.3.	Régulation de la température de l'écoulement d'air.....	141
I.3.4.	Homogénéisation de l'écoulement d'air.....	142
I.3.5.	Calorifuge.....	142
I.4.	Commande du banc d'essais.....	143
I.5.	Acquisition des mesures.....	143
II.	Essais réalisés en condition usuelle.....	143

II.1.	Etude thermique de la série d'essais S1	145
II.1.1.	Convection naturelle (débit d'air nul)	146
II.1.2.	Comparaison des résultats obtenus en convection naturelle avec les résultats obtenus en convection forcée	149
II.2.	Etude aéraulique et thermique de la série d'essais S1	150
II.2.1.	Mesures aérauliques	151
II.2.2.	Caractérisation hydrodynamique et thermique de l'écoulement	151
II.3.	Utilisation de la convection forcée sur un véhicule électrique	156
III.	Simulations de défauts.....	160
III.1.	Déséquilibre thermique.....	161
III.2.	Simulation d'emballlement thermique	164
III.2.1.	Phénomène d'emballlement thermique.....	164
III.2.2.	Simulation de l'emballlement thermique sur le banc d'essais	165
a)	Température de paroi des éléments	166
b)	Comparaison aux situations usuelles	168
IV.	Conclusions	175
CHAPITRE V. Etude Expérimentale d'un Système de Management Thermique de Batterie Semi-Actif		176
I.	Choix du matériau à changement de phase	177
II.	Etude préliminaire à l'intégration du matériau à changement de phase	179
II.1.	Estimation de l'épaisseur de matériau à changement de phase nécessaire	179
II.2.	Solidification du MCP	180
III.	Description du banc de test.....	182
III.1.	Section d'essais.....	182
III.2.	Instrumentation	184
IV.	Comparaison d'un système de management thermique de batterie classique et d'un système utilisant un matériau à changement de phase	185
IV.1.	Effet du changement de phase sur la température de paroi des éléments	185
IV.2.	Comparaison des deux systèmes en cycle de roulage	186
IV.3.	Cycles de roulage et solidification pendant la recharge.....	187
IV.3.1.	Recharge à 1C	187
IV.3.2.	Recharge rapide à 2C	189
V.	Simulations de défauts	190
V.1.	Déséquilibre thermique.....	190
V.2.	Simulation d'emballlement thermique	191
V.2.1.	Températures mesurées en paroi des éléments	192
V.2.2.	Comparaison avec un système de management thermique utilisant de l'air.....	193
VI.	Simulations numériques CFD 3D.....	195
VII.	Conclusion	197
Conclusion générale et perspectives		198
Références		201
ANNEXE I. Discrétisation des Modèles Thermiques (Chapitre II).....		208

ANNEXE II.	<i>Sensibilité du modèle cylindrique, et comparaison entre le modèle pseudo-2D et le modèle 2D (Chapitre II).....</i>	213
ANNEXE III.	<i>Propriétés Physico-Chimiques de la Solution (Chapitre III).....</i>	217
ANNEXE IV.	<i>Prise en compte la Porosité et de la Tortuosité des Matériaux sur les Propriétés Physico-chimiques (Chapitre III).....</i>	222
ANNEXE V.	<i>Variation des Constantes de Vitesse et des Coefficients de Diffusion dans les Matériaux Actifs (Chapitre III).....</i>	223
ANNEXE VI.	<i>Paramètres du Modèle LMO P2D Thermique 1D (Chapitre III).....</i>	224
ANNEXE VII.	<i>Propriétés Physico-Chimiques des Accumulateurs LFP/Graphite.....</i>	227
ANNEXE VIII.	<i>Paramètres retenus pour la Modélisation 3D de l'Accumulateur LFP Prismatique (Chapitre III).....</i>	232
ANNEXE IX.	<i>Données Thermodynamiques utilisées pour les Simulations de l'Accumulateur LFP Prismatique (Chapitre III).....</i>	233
ANNEXE X.	<i>Visualisations Spatio-Temporelles des Puissances Générées dans la Cellule Electrochimique (Chapitre III).....</i>	237
ANNEXE XI.	<i>Maillage du Modèle LFP Prismatique 3D (Chapitre III).....</i>	241
ANNEXE XII.	<i>Modèle 3D de l'Accumulateur LMO Prismatique (Chapitre III).....</i>	244
ANNEXE XIII.	<i>Essais Préliminaires (Chapitre IV).....</i>	250
ANNEXE XIV.	<i>Détail du calcul des incertitudes de mesure (Chapitre IV).....</i>	254
ANNEXE XV.	<i>Résultats Expérimentaux Complémentaires (Chapitre IV).....</i>	260

Nomenclature

A	surface, m^2
A_{pos}	surface d'électrode positive, m^2
$A_{s,i}$	surface spécifique de l'électrode i , m^{-1}
$c_{i,j}$	concentration en Li^+ dans le matériau i en phase j , $mol.m^{-3}$
$c_{i,l max}$	concentration maximale dans l'électrode i , $mol.m^{-3}$
$c_{i,l surf}$	concentration à la surface des particules de l'électrode i , $mol.m^{-3}$
c_{tot}	concentration totale dans la solution, $mol.m^{-3}$
Cp_i	capacité thermique du matériau i , $J.kg^{-1}.K^{-1}$
dv	volume différentiel de la phase j , m^3
$D_{i,j}$	coefficient de diffusion des cations Li^+ dans le matériau i en phase j , $m^2.s^{-1}$
D_h	diamètre hydraulique, m
\mathcal{D}	coefficient de diffusion de l'électrolyte basé sur une force motrice thermodynamique, $m^2.s^{-1}$
$\mathcal{D}_{i,j}$	coefficient de diffusion d'interaction entre les espèces i et j , $m^2.s^{-1}$
DOD	depth of discharge, profondeur de décharge, %
e_i	épaisseur du matériau i , m
E	énergie, J
E_a	énergie d'activation, $J.mol^{-1}$
f	coefficient d'activité du sel de lithium
f_{+-}	coefficient d'activité moyen d'un électrolyte
F	nombre de Faraday, $C.mol^{-1}$
G	énergie libre de Gibbs, J
h	coefficient d'échange thermique, $W.m^{-2}.K^{-1}$
H	enthalpie, J
$H_{i,j \rightarrow m}^0$	enthalpie de changement d'état de l'espèce i de la phase j à la phase m , $J.mol^{-1}$
i	densité de courant, $A.m^{-2}$
$i_{0,i}$	densité de courant d'échange dans l'électrode i , $A.m^{-2}$
$i_{i,j}$	densité de courant dans la phase j du matériau i , $A.m^{-2}$
$i_{loc,i}$	densité de courant superficielle dans l'électrode i , $A.m^{-2}$
I	courant électrique, A
k_i	constante de vitesse de demi-réaction dans l'électrode i , $m^{5/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$
K_{ij}	coefficient de friction entre les espèces i et j , $J.s.m^{-5}$
L	longueur, m
M	masse, kg
m	molalité, $mol.kg^{-1}$
M	masse molaire, $kg.mol^{-1}$
$n_{i,j}$	nombre de mole de l'espèce i en phase j , mol
N_i	flux molaire de l'espèce i dans la direction x , $mol.m^{-2}.s^{-1}$
Nu	nombre de Nusselt
P	pression, Pa
P_e	puissance entrante, W
Pr	nombre de Prandtl
P_s	puissance sortante, W
q_i	puissance volumique dans le matériau i , $W.m^{-3}$
$Q_{chaleur}$	chaleur, J
Q	chaleur générée dans l'accumulateur, W
r	coordonnée radiale, m
r_i	coordonnée radiale dans une particule du matériau i , m
R	résistance électrique, Ω
Re	nombre de Reynolds
\mathcal{R}	terme source lié à une réaction chimique secondaire
R_g	constante universelle des gaz, $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$R_{p,i}$	rayon de particule dans l'électrode i , m

Nomenclature

R_{th}	résistance thermique, $K.W^{-1}$
S	entropie, $J.K^{-1}$
SOC	state of charge, étage de charge de l'accumulateur, %
t	temps, s
t_i	nombre de transfert de l'ion de signe i dans le solvant
T	température, K
u	vitesse d'air, $m.s^{-1}$
u_c	incertitude type
\mathbf{u}_{norm}	vecteur unitaire normal
U	tension d'utilisation de l'accumulateur, V
U_c	incertitude de mesure élargie
$U_{H_{ocv}, i}$	potentiel enthalpique, V
$U_{ocv, i}$	potentiel d'équilibre de l'électrode i , V
U_{ref}	potentiel d'équilibre corrigé avec la température, V
\mathbf{v}_i	vecteur vitesse de déplacement de l'espèce i dans la solution
V_i	volume de l'objet i , m^3
W	travail, J
$W_{électrique}$	travail sous forme d'énergie électrique, J
x	abscisse, m
y	ordonnée, m
z	côte, m
z_i	nombre de charge de l'espèce i

Symboles grecs

$\alpha_{a, i}$	coefficient de transfert pour le courant anodique de l'électrode i
$\alpha_{c, i}$	coefficient de transfert pour le courant cathodique de l'électrode i
χ_i	utilisation de l'électrode i
Δ	variation du paramètre suivant le symbole
$\gamma_{i, j}$	coefficient d'activité de l'espèce i en phase j
$\varepsilon_{i, j}$	fraction volumique de phase j dans le matériau i
$\phi_{i, j}$	potentiel électrique du matériau i en phase j , V
κ_i	conductivité ionique du solvant dans le milieu poreux i , $S.m^{-1}$
$\lambda_{i, j}$	conductivité thermique de l'objet i dans la direction j , $W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	viscosité dynamique, $Pa.s$
μ_i	potentiel électrochimique de l'espèce i , $J.mol^{-1}$
μ_e	potentiel électrochimique d'un électrolyte, $J.mol^{-1}$
ν_i	nombre d'ions de signe i issus d'une mole d'électrolyte dissocié
ν	nombre d'ions issus d'une mole d'électrolyte dissocié
η_i	surtension de polarisation dans l'électrode i , V
ρ_i	masse volumique de l'objet i , $kg.m^{-3}$
σ_i	conductivité électronique de l'électrode i , $S.m^{-1}$
τ_i	facteur de tortuosité du matériau i
θ_i	site vacant dans la matrice du matériau actif i

Indices et exposants

0	espèce chimique de référence (solvant)
1	propriété liée au solide (indice i)
2	propriété liée au solvant (indice j)
a	anode
$accu$	fait référence à l'accumulateur
act	propriété liée à l'activation de la réaction électrochimique
air	propriété liée à l'air
amb	propriété liée à l'environnement
$cell$	propriété liée à une cellule électrochimique
$conc$	surtension liée à la concentration

<i>conv</i>	convectif
<i>degrad</i>	dégradation
<i>D</i>	conductivité ionique diffusionnelle
<i>diff</i>	propriété liée à la diffusion de la matière
<i>eff</i>	propriété corrigée pour la tortuosité
<i>élec</i>	propriété liée à l'électrode <i>i</i>
<i>exp</i>	relatif à l'expérience
<i>EJ</i>	effet Joule
<i>film</i>	film, couche
<i>i</i>	fait référence à un milieu poreux (Chapitre I et Chapitre III), ou indice de maille radiale (ANNEXE I.)
<i>j</i>	fait référence à une phase (Chapitre I et Chapitre III), ou indice de maille axiale (ANNEXE I.)
<i>interne</i>	résistance globale de l'accumulateur
<i>lim</i>	limite
<i>m</i>	exposant pour le pas de temps
<i>mod</i>	fait référence au module de batterie
<i>moy</i>	moyen
<i>n</i>	nombre de mailles
<i>neg</i>	négative
<i>ohm</i>	ohmique
<i>p</i>	exposant de Bruggeman pour la tortuosité
<i>paroi</i>	fait référence à la paroi
<i>pertes</i>	pertes thermiques
<i>pos</i>	positive
<i>rad</i>	radiatif
<i>rea</i>	propriété liée à la réaction électrochimique
<i>ref</i>	propriété de référence
<i>sep</i>	propriété liée au séparateur
<i>sol</i>	solution
<i>stack</i>	propriété liée à un empilement de cellules électrochimiques
<i>surf</i>	surtension liée à la surface d'interface solide électrolyte
<i>surf sep</i>	propriété liée à la surface du séparateur
<i>tc</i>	propriété liée au transfert de charge
∞	régime permanent
+	fait référence aux cations
-	fait référence aux anions

Introduction

L'invention du moteur à combustion interne, par Etienne Lenoir en 1859, basée sur l'utilisation d'un cylindre équipé d'un piston (système proposé par le néerlandais Christian Huygens et son assistant Denis Papin), a permis de révolutionner le monde industriel à partir de la fin du XIX^e siècle. A cette époque, la vapeur est encore largement utilisée, mais le forage du premier puits pétrolier américain en 1850, et l'invention d'un carburateur pour huile lourde par George Brayton en 1872, ont offert une nouvelle source d'énergie pour la traction des véhicules. Cependant, durant cette période, la motorisation électrique se développe également, et l'invention de l'accumulateur au plomb par Gaston Planté, et sa mise en batterie, ont permis de dépasser pour la première fois le seuil symbolique d'une vitesse de 100 km.h⁻¹, en 1899. Malgré les performances de la *Jamais Contente* de Jenatzy, le véhicule à traction purement électrique est abandonné au début du XX^e siècle. L'*Organisation Scientifique du Travail* de Taylor, et notamment son application par l'américain Henry Ford, marquent un tournant dans l'histoire de l'automobile [1]. Le fordisme a permis le développement en masse du véhicule à moteur à combustion interne, peu onéreux face au véhicule électrique de l'époque, inadapté au développement à grande échelle. Jusque dans les années 1990, la batterie électrique (principalement au plomb) est reléguée au rôle de démarrage des véhicules à moteur thermique. C'est alors que les politiques environnementales, et l'essor de la technologie d'accumulateurs NiMH, très vite dépassée en termes de densité d'énergie par les cellules au lithium de types Li-ion, et Li-Po, ont replacé le véhicule électrique dans les esprits [2].

Depuis la fin des années 1990, différentes stratégies pour l'intégration d'une batterie d'accumulateurs, en fonction de son utilisation, sont envisagées. Effectivement, de la batterie de démarrage à la batterie dédiée spécifiquement à la traction, plusieurs types d'hybridation sont proposés par les constructeurs automobiles (Tableau intro. 1) [3].

A l'instar du véhicule hybride, différentes technologies sont envisagées pour la voiture 100% électrique mais cette fois, les choix ne se font plus au niveau de la motorisation ni au niveau de la batterie, mais sur l'ensemble du véhicule. En effet, deux types de véhicules électriques existent sur le marché : les véhicules thermiques convertis, et les voitures pensées dès leur développement pour une application électrique. Quelques exemples sont disponibles en France, notamment chez le constructeur Renault, qui propose les deux types de tractions pour son utilitaire Kangoo, ou sa Fluence. En revanche, la Zoé, commercialisée début 2013, a été pensée dès sa conception comme un véhicule électrique. Une technologie de pneus spécifique a été étudiée avec Michelin, la climatisation traditionnelle est remplacée par une pompe à chaleur, et le freinage récupératif est utilisé non seulement pendant l'usage du frein moteur, mais aussi pendant l'utilisation des freins [4]. Si la plupart des constructeurs automobiles se tournent vers un véhicule de plus en plus électrifié, ou 100% électrique, c'est que cette rupture technologique, bien qu'encore à un stade assez précoce, présente un certain intérêt.

Malgré sa faible densité d'énergie (de 150 à 200 Wh.kg⁻¹ actuellement [5], et 250 Wh.kg⁻¹ annoncés au-delà de 2025 [6]) comparativement au véhicule à moteur thermique classique (environ 1000 Wh.kg⁻¹), le véhicule électrique permet de parcourir une distance variant entre 100 à 150 km (pour la Renault Zoé typiquement). La recharge rapide (de 20 à 30 min environ, pour une recharge à 80% de la batterie), et cette faible autonomie rendent difficiles les départs estivaux, mais ceux-ci ne sont pas prépondérants comparativement aux parcours moyens quotidiens, de 36 à 50 minutes pour un aller-retour domicile-travail (respectivement en zone rurale et en grande agglomération) [7].

Dans ces conditions, le véhicule électrique devient une option qu'il convient d'envisager en ce qui concerne la pollution, et plus particulièrement les émissions de dioxyde de carbone (CO₂).

Catégorie d'hybridation	Micro - 1	Micro - 2	Faible - 1	Faible - 2	Modérée	Forte	Parallèle et Plug-in (prise électrique de recharge)	Extended range EV (100% électrique à prolongateur d'autonomie)
Fonction principale	Système stop/start	Freinage régénératif	Assistance sur le début du parcours	Assistance de puissance faible	Assistance de puissance modérée	Conduite électrique limitée	Conduite électrique étendue	Conduite largement électrique
Puissance électrique (kW)	2-4	2-4	5-12	10-15	12-20	25-60	40-100	70-130
Tension d'utilisation (V)	14	14-24	48	100-140	100-150	150-350	150-600	200
batterie la plus courante	VRLA	VRLA*, Plomb + Li-ion, Plomb + NiMH	Plomb + UCap**, Plomb + Li-ion	Li-ion	Li-ion	Li-ion, NiMH	Li-ion	Li-ion
Exemple de voiture	La plupart des nouvelles allemandes	Mazda, Suzuki	En développement	GM, Malibu Eco	Honda Civic	Toyota Prius/Ford Fusion	Ford C-max PHEV	Chevrolet Volt

* Valve regulated Lead Acid, batterie au plomb à recombinaison de gaz ** Ultra Capacitor, Ultra condensateur

Tableau intro. 1 : Technologies d'hybridation pour les véhicules électriques hybrides [3]

373 Mt de CO₂ étaient émises en France en 2009, dont 94,6% étaient issues de l'utilisation ou de la production d'énergie. Le transport comptait pour un tiers de ces émissions, dont le véhicule particulier est responsable de plus de la moitié [8]. Ainsi, l'utilisation de véhicules ne polluant pas à l'usage peut permettre de réduire drastiquement ces émissions. Si une source d'énergie de type éolienne ou photovoltaïque est utilisée pour charger la batterie, les émissions de CO₂ émises par le véhicule sont réduites à celles liées à sa production. *A contrario*, l'utilisation d'électricité produite à partir de charbon ou de fioul, pour la recharge, génère plus de CO₂ qu'un moteur à combustion interne [9]. Le véhicule électrique à faible émission de CO₂ est une option très intéressante en ce qui concerne la France, et son mix énergétique (13,8% d'énergies renouvelables, 75,9% d'énergie nucléaire, et 10,3% d'énergie produite par des centrales thermiques) [10].

A l'heure actuelle, bien que les constructeurs automobiles mobilisent une partie de leurs efforts au développement du véhicule électrique, de nombreux défis restent à relever pour le rendre viable d'une part, et fiable du point de vue de la sécurité d'autre part. Bien qu'adaptée à certaines utilisations, l'autonomie de la batterie reste réduite, et doit être augmentée. De plus, le choix des accumulateurs Li-ion pour constituer la batterie (meilleure densité d'énergie parmi toutes les technologies d'accumulateurs), nécessite tout de même un volume conséquent dans lequel chaque élément qui fonctionne génère de la chaleur. Cette chaleur, bien que relativement faible en roulage, peut devenir plus importante lors des charges rapides à courant constant par exemple, ou lors d'un parcours présentant des dénivellations. Or les accumulateurs Li-ion sont particulièrement sensibles au niveau de température auquel ils sont utilisés. Une faible température diminue considérablement l'autonomie de la batterie, et rend le démarrage du véhicule difficile. Une utilisation au-delà de 45°C, et le vieillissement des accumulateurs s'accélère, augmentant leur caractère résistif, et donc le niveau de chaleur qu'ils produisent. De plus, un déséquilibre thermique engendre une hétérogénéité des puissances fournies individuellement par chaque élément, et diminue les performances globales de la batterie. Enfin, une température d'utilisation trop élevée, un court-circuit, ou encore une surtension peuvent engendrer des défauts mettant en jeu la sécurité. C'est pourquoi il est indispensable de savoir prédire et maîtriser les variations de température dans la batterie. C'est la

problématique soulevée par la sensibilité à la température des éléments Li-ion qui a donné lieu au sujet de cette thèse.

Le présent mémoire propose différentes approches de l'étude des phénomènes thermiques dans les batteries Li-ion.

Le premier chapitre de ce mémoire propose une revue de la littérature présentant les différents types d'accumulateurs Li-ion. Il met en évidence l'effet de la température sur le comportement d'une cellule, et suggère différentes voies concernant sa modélisation thermique. Enfin, la gestion thermique des modules ou packs batterie est abordée et la performance des différentes technologies utilisées pour ces systèmes est discutée.

La modélisation thermique des décharges à courant constant d'accumulateurs Li-ion du commerce est développée dans le second volet de la thèse. Pour cette étude, différents modèles ont été développés en fonction de la géométrie des accumulateurs d'une part, et de la technologie d'électrodes considérée. Les résultats obtenus sont confrontés à des mesures expérimentales. Les étapes de caractérisation thermique, indispensables à la modélisation d'un accumulateur $\text{LiFePO}_4/\text{Graphite}$, cylindrique, et d'un second prismatique d'électrodes $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$, sont développées au cours de l'étude. En effet, ce type de modèle ne permet pas la prédiction de la température d'un élément Li-ion, au sens exhaustif du terme.

C'est pourquoi la troisième partie s'attache à une modélisation plus fine de l'accumulateur. Ce modèle couple les principaux phénomènes intervenant dans la cellule Li-ion. L'électrochimie, qui met en évidence l'interaction entre le comportement électrique de la cellule Li-ion, et la façon dont est stockée cette énergie sous forme chimique, permet d'estimer une puissance thermique volumique globale. Celle-ci est ensuite utilisée comme source de chaleur dans un modèle thermique 1D ou 3D selon l'accumulateur étudié. Le modèle thermique 1D, élaboré essentiellement à partir de données de la littérature (élément $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$), fournit un certain nombre de résultats qualitatifs. Les résultats de deux modèles thermiques 3D sont confrontés à des mesures expérimentales réalisées sur un accumulateur $\text{LiFePO}_4/\text{Graphite}$ prismatique, développé au CEA, de conception connue (dimensions des électrodes, taille des particules etc.), et sur un élément $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$ du commerce modélisé en boîte noire (l'agencement interne de l'accumulateur est inconnu).

La chaleur générée au sein d'un accumulateur reste négligeable dans la plupart des applications (appareils électroniques portatifs par exemple), mais peut devenir plus importante lors du montage de plusieurs éléments en pack batterie à destination des véhicules électriques ou hybrides, ou des installations stationnaires de stockage d'électricité. C'est pourquoi le système de gestion thermique des batteries le plus classique est étudié dans le quatrième chapitre. Il s'agit d'un refroidissement mettant en œuvre un écoulement d'air entre les accumulateurs produit par un ventilateur. Cette étude expérimentale vise à établir des mesures de références qui simulent différentes situations auxquelles un module de batterie peut être confronté au cours de sa vie. Des essais basés sur un cycle de roulage, en convection naturelle et forcée ont été réalisés, et des simulations de défaut d'équilibrage thermique d'une part, et d'emballage d'autre part, ont été étudiées. Cette étude montre que même sur une maquette de batterie de taille réduite, ce système de gestion répond difficilement aux critères imposés par le management thermique des batteries.

C'est pourquoi une seconde boucle expérimentale mettant en œuvre l'intégration d'un matériau à changement de phase a été réalisée. L'étude comparative entre ce second système de management thermique et celui du quatrième chapitre fait l'objet du dernier volet de cette thèse. Dans cette étude,

le module de batterie est soumis à des situations de roulage et de défauts, identiques à celles analysées dans le quatrième chapitre. Ce système de gestion thermique reste performant, même lors du besoin de solidifier la paraffine simultanément à une charge rapide impliquant le dégagement d'une chaleur conséquente, ou d'un défaut critique.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique vise à décrire l'orientation choisie dans ce travail de thèse. Après la présentation de généralités sur les batteries Li-ion et leur principe de fonctionnement, une revue des phénomènes thermiques liés à l'utilisation d'un accumulateur est réalisée. Les modélisations électrochimiques d'une part et thermiques d'autre part font l'objet des deux parties suivantes. Finalement, la mise en module et pack des accumulateurs, pour l'application de traction, induit la nécessité de leur gestion thermique, dont plusieurs systèmes sont présentés. Certains chapitres nécessitent une étude spécifique de la littérature scientifique qui y est directement intégrée.

I. Généralités

Cette partie dévoile un certain nombre de généralités concernant les batteries Li-ion, et leur application pour la traction des véhicules électriques.

I.1. Définitions

Un accumulateur Li-ion est un système de stockage d'énergie électrique sous forme chimique. C'est un système électrochimique secondaire, car la réaction chimique est réversible si bien que l'énergie peut être emmagasinée dans l'accumulateur et restituée pour alimenter un système électronique quelconque (un téléphone portable par exemple). Les principales caractéristiques des accumulateurs sont leur capacité, notée C (Ah), qui désigne le nombre de charges électriques qu'ils contiennent, et leur tension nominale, qui dépend des matériaux d'électrodes utilisés. Les sollicitations électriques de charge, ou de décharge, imposées aux accumulateurs Li-ion, sont exprimées généralement par des intensités de courant multiples de la capacité. Une décharge à 1C, par exemple, va vider l'accumulateur de l'ensemble des charges électriques qu'il contient à un courant équivalent à sa capacité en une heure. Une recharge à un courant constant plus intense de 2C, durera théoriquement 30 min. Le niveau de charge de l'accumulateur à un instant quelconque est appelé SOC (State Of Charge, état de charge), et il est généralement exprimé en pourcentage.

Une batterie Li-ion est un ensemble d'accumulateurs de type Li-ion, connectés en série ou en parallèle dans des modules (Figure I.1).

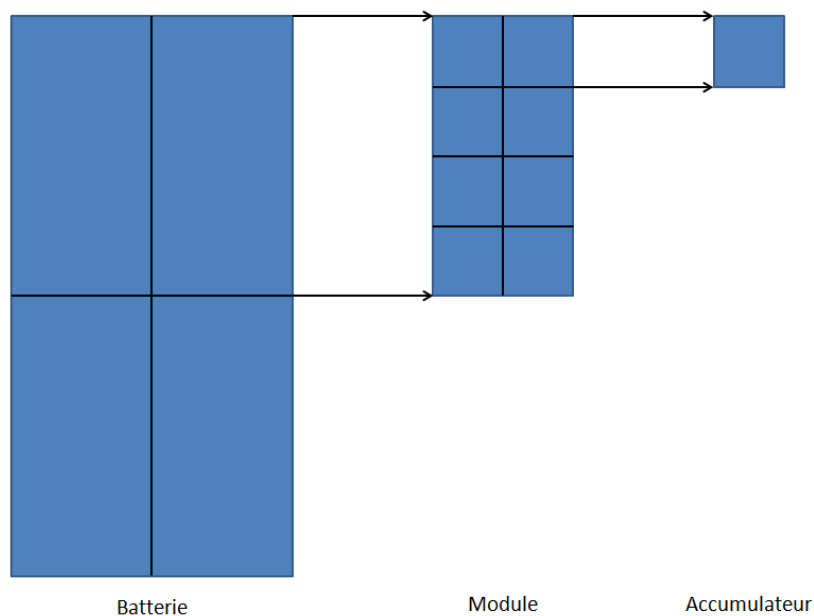


Figure I.1 : Exemple d'une batterie composée de quatre modules, eux-mêmes constitués de huit accumulateurs

Un accumulateur est constitué de couches successives de matériaux composant la cellule électrochimique. Ces couches peuvent être enroulées sur elles-mêmes, ou encore empilées (Figure I.2):

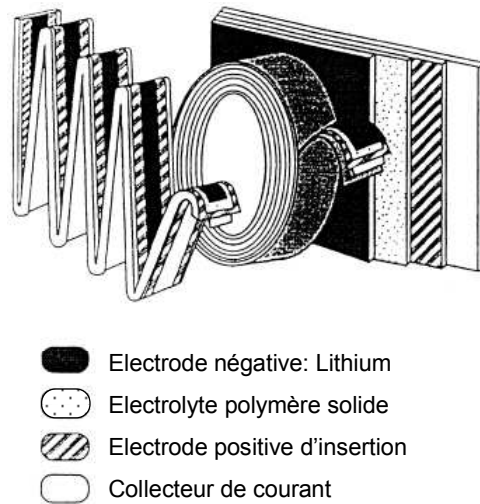


Figure I.2: Diagramme schématique de l'empilement dans un accumulateur au lithium (ici, lithium-polymère). La finesse du feuillard permet de l'arranger dans plusieurs géométries [1]

L'empilement ou l'enroulement de matériaux est ensuite enfermé dans un étui hermétique rempli de solution électrolytique, composée le plus souvent d'éthylène carbonate et de diméthyle carbonate, dans lequel est dissous un sel de lithium (Figure I.3) :

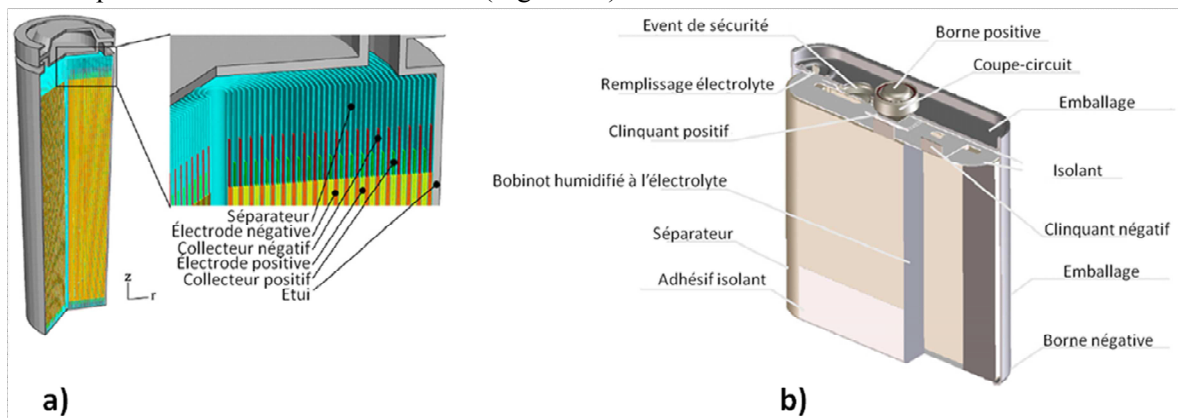


Figure I.3: Accumulateur a) cylindrique [12], b) prismatique bobiné [13]

La famille des accumulateurs au lithium comprend deux groupes principaux.

- Les accumulateurs de type lithium-polymère composés d'une électrode négative en Lithium métallique, d'un électrolyte polymère, et d'une électrode positive poreuse d'insertion immergée dans l'électrolyte.
- Les accumulateurs de type Li-ion présentent les organes suivants:
 - une électrode négative (appelée anode par abus de langage, l'électrode ne se comportant en anode que durant la décharge) composée d'un collecteur en cuivre sur les faces duquel est déposé le matériau actif,
 - un séparateur en polyéthylène généralement, qui permet d'éviter le contact avec
 - l'électrode positive (appelée communément cathode pour la même raison que la négative) constituée d'un collecteur de courant en aluminium recouvert de matériau actif d'insertion du lithium.

I.2. Histoire et contexte

En 1800, Alessandro Volta fut le premier à réaliser un système de stockage d'électricité avec sa célèbre « pile » de rondelles métalliques alternant le cuivre et le zinc, et entre lesquelles un tissu imbibé de saumure assurait le rôle de séparateur et d'électrolyte. Une photographie de la pile de Volta est représentée sur la Figure I.4:



Figure I.4: Pile Voltaïque [14]

A la suite de Volta, Planté réalisa le premier accumulateur au plomb, c'est-à-dire qu'il réussit une succession de cycles décharge/charge. Il relia les accumulateurs entre eux de façon à obtenir une batterie [15], (Figure I.5).

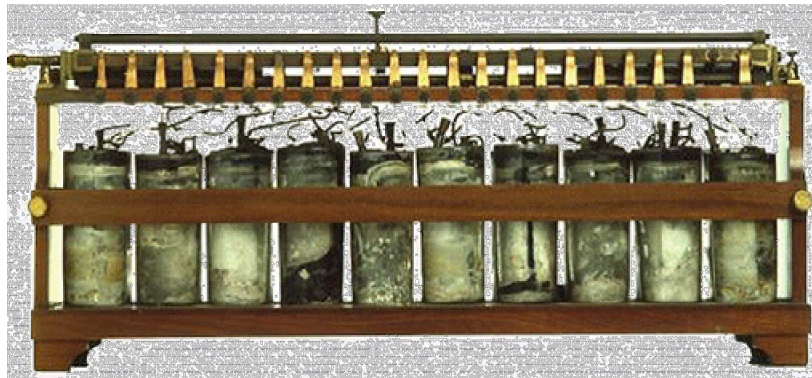


Figure I.5: La première batterie d'accumulateurs de Gaston Planté [16]

Basé sur cette source d'énergie, la "*Jamais Contente*" de Jenatzy, fut la première automobile à dépasser la vitesse symbolique de 100 km.h⁻¹, en 1899 (Figure I.6).



Figure I.6: "La jamais contente" [16]

A partir des années 1920, le développement des batteries fut exclusivement orienté vers le démarrage des moteurs thermiques et l'utilisation des systèmes électriques dans les véhicules. L'utilisation des batteries comme source d'énergie pour le moteur des véhicules fut assez largement

abandonnée. En effet, le fordisme a permis le développement en masse de véhicules thermiques, à un coût défiant celui du véhicule électrique de l'époque, qui n'était pas adapté à une production à grande échelle. Cependant, le choc pétrolier de 1973 a relancé les études sur la viabilité du véhicule électrique. Dès les années 1970, de vastes programmes, en France, aux Etats-Unis, et au Japon entre autres, ont été mis en place pour favoriser le développement du véhicule électrique. A l'époque, la technologie concernant les batteries ne permettait pas de rendre ces projets viables. Ce sont les années 1990, et l'essor des politiques environnementales qui ont permis de ranimer un avenir éventuel pour le véhicule électrique. En effet, les gouvernements ont pris conscience de l'importance de diminuer les émissions de gaz à effet de serre, mais aussi des particules nocives [2].

Dans les années 1990, la technologie des batteries ne permet pas encore de parcourir une distance raisonnable ou d'atteindre une vitesse suffisamment élevée avec un véhicule purement électrique. En revanche le couplage de l'énergie traditionnelle, c'est-à-dire d'un moteur thermique, et d'un moteur électrique est tout à fait envisageable. C'est l'option prise par le constructeur Toyota en 1997 en lançant la Prius, qui fut le premier véhicule hybride produit en masse sur le marché, utilisant des batteries NiMH (Nickel-hydrure métallique) de Panasonic pour ses premiers modèles [18].

Ce nouvel élan dans l'industrie automobile a relancé les programmes gouvernementaux favorisant le développement des véhicules hybrides, et électriques depuis les années 2000. Par exemple, en France, l'ADEME propose une aide financière pour l'achat d'un véhicule de sa liste [19] comportant pas moins de vingt-six véhicules de type utilitaires (tricycles et quadricycles).

L'autonomie actuelle des véhicules électriques étant nettement moindre que celle des véhicules thermiques, les marchés visés par ces premiers sont principalement les flottes d'entreprises, la location et les déplacements en zone urbaine, en ce qui concerne les particuliers [2].

Les accumulateurs de type Lithium-ion ont été commercialisés pour la première fois en 1991 par Sony. Initialement, ce type d'accumulateurs était destiné aux appareils électroniques pour une utilisation nomade, tels que les ordinateurs portables, les téléphones mobiles, et autres caméscopes [20].

1.3. Accumulateurs pour la mobilité

Il existe de nombreux types d'accumulateurs. Les principaux candidats à l'application électrique sont les accumulateurs Lithium-ion (Li-ion), Nickel-hydrure métallique (NiMH) et Nickel-Cadmium (NiCd).

Le Tableau I-1 fournit les propriétés de ces trois types d'accumulateurs et celles d'un accumulateur de type Lithium-polymère :

		Technologies de batteries			
		NiCd	NiMH	Li-ion	LiPo
Tension finale de décharge	(V)	1,00	1,00	2,80	2,80
Tension finale de charge	(V)	1,55	1,55	4,20	4,20
Tension nominale de décharge	(V)	1,25	1,25	3,70	3,70
Température d'utilisation	(°C)	-20 à 50	-10 à 50	-20 à 60	-20 à 60
Sensibilité à la surcharge		Moyenne	Haute	Très haute	Très haute
Energie massique	(Wh/kg)	40-60	30-80	100-200	130-250
Energie volumique	(Wh/L)	50-150	140-200	150-250	150-300
Puissance massique	(W/kg)	150-200	150-1000	200-500	>1000
Commentaires		Souffre d'un fort effet mémoire	Effet mémoire faible, capable de forts courants de décharge	Capable des plus grandes tensions par cellule par rapport aux autres technologies	Comme le Li-ion.

Tableau I-1: Comparaison des technologies de batteries [21]

Le Tableau I-1 montre très clairement que les accumulateurs au lithium sont les plus adaptés pour la traction des véhicules électriques. En effet, ils peuvent délivrer la tension la plus élevée comparativement aux technologies NiCd et NiMH. Ces deux dernières technologies souffrent également d'effet mémoire, c'est-à-dire qu'elles présentent un problème de restitution de l'énergie au fur et à mesure des cycles d'utilisation. Enfin, la quantité d'énergie transportable dans les accumulateurs Li-ion est nettement supérieure à celle des batteries NiCd et NiMH. Par ailleurs, le cadmium est désormais interdit dans la plupart de ses utilisations en raison de sa toxicité.

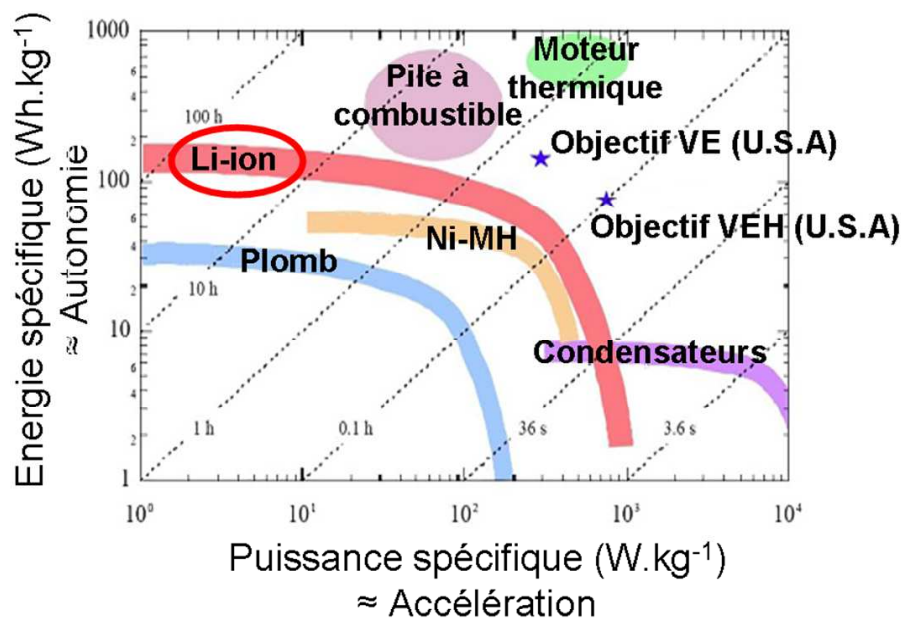


Figure I.7: Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage d'énergie pour le transport [22]

Le diagramme de Ragone présenté ici (Figure I.7) et issu de [22], permet une comparaison des différents systèmes de stockage d'énergie pour le transport. Le diagramme donne une vision de l'autonomie et de la puissance de chacun des systèmes présentés. Le moteur à combustion interne offre une autonomie et une puissance tout à fait adaptées à la mobilité. La pile à combustible, qui nécessite encore du développement, permettra à long terme d'obtenir une autonomie proche du

niveau du réservoir de carburant actuel. Pour les batteries, la technologie la plus à même de répondre au besoin du véhicule électrique est la batterie Li-ion. Elle présente une autonomie modeste comparée aux deux premiers systèmes cités, mais elle peut délivrer une puissance plus élevée qu'une pile à combustible. Le développement de la technologie Li-ion est encore nécessaire pour atteindre les objectifs américains en ce qui concerne le véhicule électrique ou le véhicule hybride. Ce développement concerne principalement l'augmentation des densités d'énergie volumique et massique et de la sécurité des batteries, et passe par l'innovation, en particulier dans le domaine des matériaux de conception et celui de la gestion thermique.

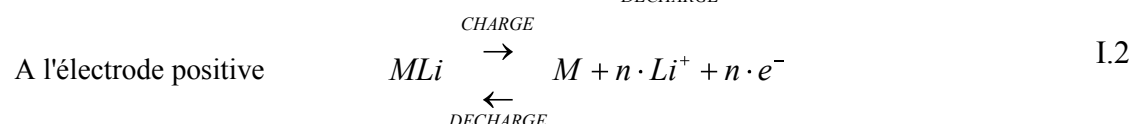
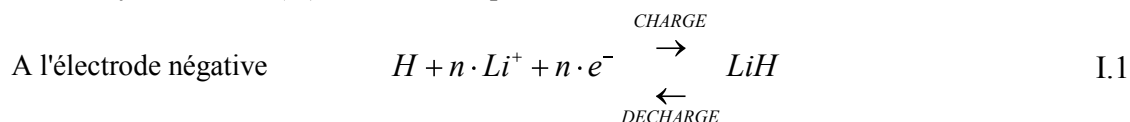
Toutes ces caractéristiques font des accumulateurs Li-ion d'excellents candidats pour le véhicule électrique, d'autant plus qu'en général, ils présentent une plus grande capacité que les accumulateurs Li-Po, et surtout une sécurité accrue.

I.4. Principe de fonctionnement

Un accumulateur Li-ion a pour but de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique de façon réversible. Cela signifie qu'il est le siège d'une réaction chimique réversible. Cette réaction est en réalité décomposée en deux demi-réactions qui ont lieu à l'interface entre l'électrolyte et chacune des deux électrodes.

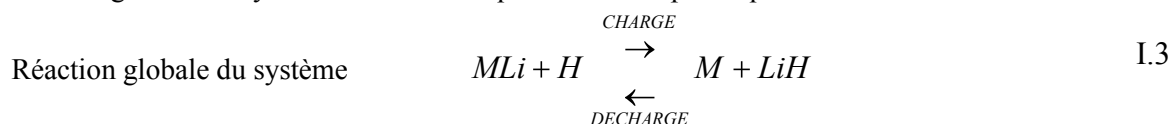
Dans le cas des accumulateurs de type Li-ion, les demi-réactions à chacune des électrodes ne forment pas de nouveaux composés comme dans les accumulateurs au plomb par exemple. En effet, l'espèce mobile principale dans un accumulateur Li-ion est le cation Li^+ , et lorsque la demi-réaction à l'une ou l'autre électrode a lieu, ce cation s'insère directement dans la structure cristalline du matériau actif de l'électrode, ou s'en extrait.

Les demi-réactions chimiques qui ont lieu entre le matériau actif hôte (H) de l'électrode négative, et le métal, ou l'oxyde de métal (M) de l'électrode positive s'écrivent de la manière suivante [23] :



Avec n , le nombre de cations Li^+ transportés lors de la charge ou de la décharge.

La réaction globale du système électrochimique est donnée par l'équation:



La Figure I.8 présente le schéma de principe d'une cellule Li-ion de technologie LiMn_2O_4 /graphite:

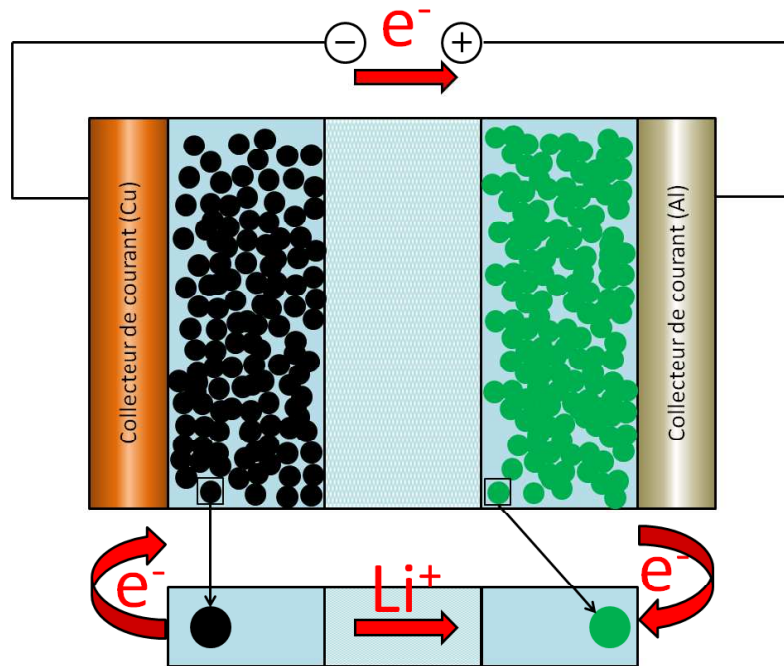


Figure I.8: modèle pseudo-2D électrochimique d'une cellule LiMn_2O_4 /graphite en décharge [24]

Dans un accumulateur Lithium-ion, il existe deux porteurs de charge: les cations Li^+ dans l'électrolyte et les électrons dans les matériaux actifs des électrodes. Ces deux types de porteurs de charge sont appelés espèces mobiles [25].

I.5. Sécurité

L'aspect sécurité des accumulateurs Li-ion est un facteur prioritaire. Effectivement, le manque de recul actuel au sujet du véhicule électrique fait de la sécurité un verrou essentiel à lever afin de pouvoir utiliser convenablement cette nouvelle technologie, et qu'elle ne subisse pas un revers du point de vue économique.

L'utilisation de l'automobile étant soumise aux conditions extérieures, il devient indispensable de prendre en compte les phénomènes liés au climat, et en particulier la température. La gamme de température d'utilisation des accumulateurs Li-ion s'étend généralement entre -20°C et 60°C [13], [26], [27], [28]. Cette gamme d'utilisation est aussi la gamme de température qu'il est possible de rencontrer dans les zones habitées de la surface du globe. Les températures maximale et minimale les plus extrêmes mesurées à la surface du globe sont respectivement 58°C et -89°C [29] (elles ont été relevées dans des zones désertiques). Il est donc primordial de comprendre le comportement d'un accumulateur Li-ion dans le cas de ses températures limites d'utilisation.

A basse température, les performances de l'accumulateur Li-ion se dégradent très fortement [30]. En effet, les faibles températures ont tendance à diminuer la conductivité ionique de l'électrolyte, réduire la cinétique de transport dans les matériaux des électrodes, et dans le séparateur, ralentir le transport à l'interface solide-électrolyte, ainsi que dans les autres parties de la batterie [31], [32].

A haute température, deux phénomènes peuvent intervenir dans un accumulateur de type lithium-ion:

- une dégradation des matériaux constitutifs de la batterie (séparateur, électrodes et électrolyte [32], [33], [34]).

- un emballage thermique, si la température augmente encore, ou en cas d'utilisation critique de l'accumulateur (court-circuit surtension par exemple).

Il ne s'agit donc pas seulement de problèmes d'utilisation des accumulateurs, mais de véritables problèmes de sécurité.

II. Phénomènes thermiques au sein des accumulateurs

Li-ion

Les accumulateurs Li-ion sont des systèmes de stockage de l'énergie électrique sous forme chimique. L'influence de la température sur les réactions chimiques qui s'y déroulent n'est pas négligeable, et peut influencer leur comportement.

II.1. Rôle de la température dans les systèmes électrochimiques secondaires

La température intervient fréquemment dans les équations décrivant l'électrochimie du système en particulier la loi de Butler-Volmer. Le potentiel de référence de l'accumulateur, qui correspond à son potentiel à l'équilibre thermodynamique ne dépend que de l'état de charge de la batterie et de la température.

La température influe fortement sur l'électrochimie du système. Il est donc indispensable de prendre en compte ce paramètre. En effet, la température affecte directement les propriétés de transport et les propriétés cinétiques des différentes espèces présentes au sein de l'accumulateur. C'est d'ailleurs pourquoi Gomadam *et al.* [35] et Smith *et al.* [36] utilisent des lois de type Arrhenius pour décrire la dépendance à la température des différents paramètres physico-chimiques dans leur modélisation.

D'autre part, John Newman [25] explique que l'accumulateur génère lui-même de la chaleur. En effet, il montre l'importance de deux termes de génération de chaleur dans le bilan énergétique d'une cellule électrochimique. Le premier est associé à la chaleur générée par effet Joule, considérée irréversible, et le second correspond à la génération de chaleur produite à l'interface entre l'électrolyte et les électrodes c'est-à-dire d'origine thermodynamique et réversible.

II.2. Description mathématique des sources de chaleur

Dans le cas des accumulateurs Li-ion, ces deux termes sources ne sont obtenus qu'après de nombreuses hypothèses effectuées sur le bilan d'énergie issu du premier principe de la thermodynamique.

II.2.1. Bilan d'énergie

En 1985, Bernardi *et al.* [37] ont proposé un bilan d'énergie pour les batteries. Il est en général simplifié avec deux termes sources, une chaleur de type Joule, et une chaleur ayant pour origine la réaction électrochimique aux interfaces électrodes-électrolyte. Le bilan complet proposé par Bernardi *et al.* [37] s'écrit :

$$-h \cdot A_{sep} \cdot (T - T_{amb}) - I \cdot U = \sum_l \left(I_{elec l} \cdot T^2 \cdot \frac{d \frac{U_{l,ocv}}{T}}{dT} \right) \quad I.4$$

$$-q_{\text{chaleur de mélange}} - q_{\text{chaleur de changement d'état}} + M \cdot \bar{C}_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

Où $U_{l,ocv}$ est le potentiel en circuit ouvert moyen évalué pour des compositions moyennes.

La forme simplifiée, la plus utilisée dans littérature est donnée par l'équation I.5, par [25] :

$$Cp_{surf sep} \cdot \frac{dT}{dt} = \left(U_{ocv} - U - T \frac{\partial U_{ocv}}{\partial T} \right) \cdot i + h_{surf sep} \cdot (T_{amb} - T) \quad I.5$$

Dans l'équation I.5 Cp_{surf} est la capacité thermique de la cellule par unité de surface de séparateur ($J.m^{-2}.K^{-1}$), et le coefficient de transfert thermique est lui aussi basé sur la surface de la membrane ($W.m^{-2}.K^{-1}$).

Le produit de la densité de courant i par la différence entre le potentiel mesuré en circuit ouvert et le potentiel d'utilisation consiste en une chaleur de type Joule. Le produit de la densité de courant, de la température et de la dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température est directement relié à la variation d'entropie due à la réaction électrochimique. Ces deux sources de chaleurs suffisent à décrire le comportement thermique de l'accumulateur en sollicitation.

Les deux termes sources supplémentaires apparaissant dans le bilan d'énergie général (équation I.4) sont souvent négligés, car ils interviennent dans des situations très particulières. Le premier de ces deux termes est communément appelé "enthalpie de mélange" ou encore chaleur de mélange. Il intervient lors de la génération ou de la relaxation des gradients de concentrations, ce qui est par exemple le cas lors de la coupure du courant dans l'accumulateur. L'expression mathématique de cette chaleur de mélange est la suivante :

$$q_{\text{chaleur de mélange}} = \sum_j \frac{d}{dt} \left[\int_{V_j} \sum_i c_{i,j} \cdot R_g \cdot T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\gamma_{i,j}}{\gamma_{i,j}^{moy}} \right) \cdot dv_j \right] \quad I.6$$

Le second terme additionnel proposé par Bernardi *et al.* [37] concerne le changement de phase d'une espèce chimique, au sens du changement d'état de la matière (une solidification par exemple), et non au sens souvent employé dans l'étude des batteries Li-ion, qui concerne les changements dans la structure cristalline des matériaux. En effet, dans le second cas, c'est la chaleur réversible d'origine thermodynamique qui intervient comme cela a été vu précédemment. Cette chaleur de changement d'état s'écrit:

$$q_{\text{chaleur de changement d'état}} = \sum_{j,j \neq m} \sum_i \left[\left(\Delta H_{ij \rightarrow m}^0 - R \cdot T^2 \cdot \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{\gamma_{i,m}^{moy}}{\gamma_{i,j}^{moy}} \right) \cdot \frac{dn_{i,j}}{dt} \right) \right] \quad I.7$$

Plus tard, Rao et Newman [38] ont repris ce bilan d'énergie général pour le cas des systèmes à électrodes d'insertion, typiquement du type des accumulateurs Li-ion. Ils calculent le terme d'effet Joule et de génération thermodynamique, et négligent les deux termes ajoutés par Bernardi *et al.* [37] et présentés ci-dessus. Rao et Newman [38] écrivent le bilan général de chaleur de la façon suivante:

$$Cp \cdot \frac{dT}{dt} + h \cdot A_{sep} \cdot (T - T_{amb}) = - \int_v \sum_i A_{s,i} \cdot i_{loc,i} \cdot U_{H,ocv,i} \cdot dv - I \cdot U \quad \text{I.8}$$

Où $U_{H,ocv}$ est le "potentiel enthalpique":

$$U_{H,ocv} = T^2 \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{U_{ocv}}{T} \right) \quad \text{I.9}$$

U_{ocv} le potentiel en circuit ouvert de la cellule. Si le potentiel en circuit ouvert est indépendant de la température, il est possible de faire l'hypothèse que $U_{H,ocv} = U_{ocv}$. Contrairement à l'équation I.4 de Bernardi *et al.* [37], c'est ici la densité de courant de chaque partie de la cellule électrochimique qui intervient, et non le courant global de l'accumulateur.

Les sources de chaleur qu'il est donc essentiel de retenir pour modéliser le comportement thermique d'un accumulateur sont donc la chaleur par effet Joule et la chaleur de réaction ayant pour source les changements dans la structure des matériaux d'électrodes. Les autres termes sont très largement négligés dans la littérature, [38], [39], [40], par exemple, mais également par beaucoup d'autres.

II.2.2. Sources de chaleur du point de vue de la thermodynamique

La source de chaleur réversible peut être retrouvée plus simplement. Cette seconde méthode permet de mettre en évidence l'importance du potentiel en circuit ouvert de la cellule, et en particulier de sa dérivée avec la température [39], [40], [41], [42]. L'énergie libre s'écrit:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{I.10}$$

Et,

$$\Delta H = \Delta U + V \cdot \Delta P + P \cdot \Delta V \quad \text{I.11}$$

Les hypothèses de pression constante et volume constant sont courantes pour les accumulateurs. En raison du premier principe de la thermodynamique il vient:

$$\Delta H = Q_{chaleur} + W \quad \text{I.12}$$

Le travail des forces de pression est nul, puisque la pression et le volume sont constants. Le travail est donc purement électrique:

$$W_{\text{électrique}} = n \cdot F \cdot U \quad \text{I.13}$$

Par ailleurs:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot U_{ocv} \quad \text{I.14}$$

Et,

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = n \cdot F \cdot \frac{\partial U_{ocv}}{\partial T} \quad \text{I.15}$$

En termes de puissance, l'équation **I.12** s'écrit:

$$Q = I \cdot \left[(U_{OCV} - U) + T \frac{\partial U_{OCV}}{\partial T} \right] \quad \text{I.16}$$

La chaleur proposée par l'équation **I.16** suffit à décrire le comportement thermique d'un accumulateur. Cependant la dérivée du potentiel en circuit ouvert a pour origine la variation d'entropie aux électrodes. A l'heure actuelle, aucun modèle de la littérature ne calcule ce terme. Tous les modèles font intervenir des interpolations de courbes issues d'articles de la littérature.

II.3. Paramètres influençant les deux sources de génération de chaleur principales

Plusieurs paramètres dominent le comportement des deux principales sources de chaleur mises en jeu lors de l'utilisation d'un accumulateur.

II.3.1. Résistance interne de l'accumulateur Li-ion

La résistance interne globale de l'accumulateur Li-ion a pour origine trois phénomènes résistifs. Le premier est la résistivité électrique intrinsèque de ses composants : cette résistance ohmique correspond donc à la résistance électronique des électrodes et à la résistance ionique de l'électrolyte [35] :

$$q_{ohm} = \sigma_i \cdot \nabla \phi_{i,1} \cdot \nabla \phi_{i,1} + \kappa_2 \cdot \nabla \phi_{i,2} \cdot \nabla \phi_{i,2} + \kappa_D \cdot \nabla \ln(c_{i,2}) \cdot \nabla \phi_{i,2} \quad \text{I.17}$$

La génération de chaleur q de l'équation I.17, représente l'effet Joule, car σ et κ sont respectivement la conductivité électronique dans la phase solide (conductivité équivalente pour les deux électrodes) et la conductivité ionique dans l'électrolyte multipliées par le gradient des potentiels locaux de chacune des phases. κ_D est la conductivité diffusionnelle, liée à la jonction liquide entre les deux électrodes [35].

La seconde résistance est liée au phénomène de diffusion du cation Li^+ dans les différents composants de la cellule électrochimique [23] :

$$R_{diff} = \frac{\eta_{diff}}{i_{lim}} = \frac{R_g \cdot T}{\alpha_{a \text{ ou } c, i} \cdot F \cdot i_{lim}} \quad \text{I.18}$$

Le transfert de charge est lui aussi limitant, principalement à l'interface entre la solution et le matériau solide d'insertion [23]:

$$R_{tc} = \frac{\eta_{tc}}{I} = \frac{R \cdot T}{\alpha_{a \text{ ou } c, i} \cdot F \cdot i_0} \quad \text{I.19}$$

Ces deux résistances d'origine électrochimiques sont souvent indissociables et réunies en une source de chaleur liée à la surtension d'activation de la réaction électrochimique.

En réalité, la mesure expérimentale, quel qu'en soit le procédé, ne permet pas à l'heure actuelle d'estimer ces trois résistances individuellement.

Le terme purement ohmique est propre aux matériaux et à la géométrie dont est constitué l'accumulateur, et ne dépend donc pas de la sollicitation imposée à l'accumulateur. En revanche, les termes résistifs liés au transfert de charge et à la diffusion des cations Li^+ dans l'accumulateur dépendent quant à eux de la sollicitation, c'est-à-dire à la dynamique du phénomène électrochimique. Ces résistances d'activation et de diffusion peuvent donc varier au cours du temps,

faisant varier le terme résistif global intervenant dans la génération de chaleur. Il ne semble donc pas évident de mesurer la résistance interne d'un accumulateur Li-ion, puisqu'en raison des phénomènes électrochimiques, sa résistance interne peut doubler en quelques secondes. Zaho *et al.* [43], ont mis en évidence ce phénomène de manière expérimentale. Ils appliquent une impulsion de courant de durée variable à l'accumulateur. Les auteurs mesurent la résistance et constatent qu'elle augmente avec la durée de la sollicitation. En effet, pour une impulsion de décharge à 0,5C, la valeur de la résistance vaut 7,7 mΩ lorsqu'elle est mesurée après 10 ms, elle augmente de 35% après 2 s et double après 30 s. De même à la suite d'une impulsion de courant à 1C, la valeur de la résistance vaut 7,8 mΩ lorsqu'elle est mesurée après 10 ms, elle augmente de 33% après 2 s et de 79% après 30 s.

L'expression de la résistance interne de l'accumulateur est donc assez complexe. Elle correspond à la résistance générant les différentes chutes ohmiques dans la cellule :

$$R_{interne} = R_{ohm} + R_{act} \quad I.20$$

Dans le but d'extraire uniquement le terme ohmique de la résistance, Schweiger *et al.* [44] ont essayé plusieurs méthodes expérimentales:

- Méthode 1: impulsion de courant selon les critères du VDA (Verband der Automobilindustrie, association de l'industrie automobile, Francfort/Main, Allemagne)
- Méthode 2: impulsion de courant selon les critères VDA et estimation à 100 ms
- Méthode 3: extrapolation à 0 s
- Méthode 4: coupure du courant
- Méthode 5: inversion du courant
- Méthode 6: dissipation d'énergie
- Méthode 7: calorimétrie quasi-adiabatique
- Méthode 8: mesure de la résistance en courant alternatif
- Méthode 9: Spectroscopie d'impédance

Pour la méthode 1, les auteurs appliquent une impulsion de décharge à 20 C pendant 48 s, une pause de 40s, et une seconde impulsion, de charge à 16,6 C pendant 10 s cette fois-ci. Pendant l'impulsion de décharge, la tension est mesurée à 2 s, 10 s et 18 s, et pendant l'impulsion de charge, la tension est mesurée à 2 et 10 s. La résistance est estimée comme suit:

$$R_{ohm} = \left| \frac{U_1 - U_2}{I} \right| \quad I.21$$

Dans l'équation I.21, U_1 est la tension avant l'impulsion de courant, et U_2 est la tension au point de mesure pendant l'impulsion (Figure I.9) :

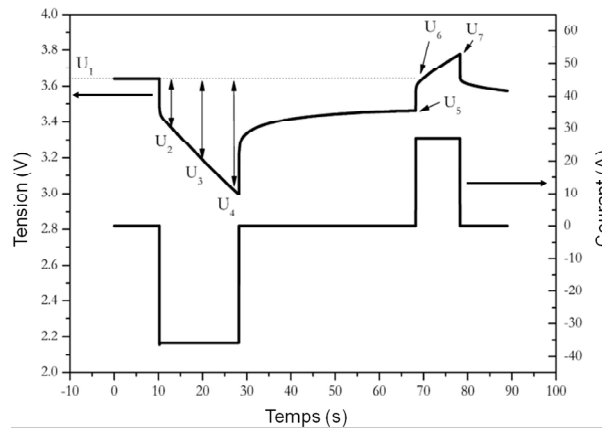


Figure I.9: Impulsions de courant et réponse en tension décrites dans l'article [44]

Sur la Figure I.9, la tension peut être mesurée à différents instants pendant l'impulsion comme le montre les valeurs U_2 , U_3 , U_4 , U_6 , et U_7 .

	$R_{mesurée}/m\Omega$	$\Delta SOC (\%)$
Décharge 2 s	7,1	1,1
Décharge 10 s	13,0	5,6
Décharge 18 s	18,0	10,0
Charge 2 s	6,7	0,9
Charge 10 s	12,0	4,6

Tableau I-2: Résistance interne mesurée par la méthode 1 (impulsion de courant selon les critères du VDA) 2 s, 10 s et 18 s, en charge et en décharge [44]

Dans le Tableau I-2, le paramètre *SOC* est l'état de charge de la batterie en pourcentage. Il correspond à la capacité restante de la batterie en utilisation par rapport à sa capacité nominale.

Ces résultats mettent en évidence la même tendance que celle remarquée par Zaho *et al.* [43]. Le Tableau I-2 montre un aspect très important qui met en doute ces résultats : l'état de charge varie assez fortement au cours de l'impulsion. Afin de corriger ce problème, les auteurs proposent deux voies d'amélioration: la réduction de l'intensité du courant d'une part, et la réduction de la durée de sollicitation d'autre part. Le premier point présente le désavantage d'augmenter l'erreur de mesure, c'est pourquoi ils y ont préféré le second, qu'ils ont mis en évidence par la méthode 2 (impulsion de courant selon les critères VDA et estimation à 100 ms). En mesurant la chute de tension à 100 ms après le début de la sollicitation, l'état de charge ne varie que de 0,05 à 0,06% aux régimes de charge et décharge considérés, ce qui est négligeable. Les valeurs de la résistance obtenues par la méthode 2 sont $4,5 \pm 0,7 m\Omega$, et $5,0 \pm 0,8 m\Omega$ respectivement pour une impulsion de décharge à 20C et une impulsion de charge à 16,6C.

Etant donné que la chute de tension au cours de l'impulsion varie linéairement avec le temps, la méthode 3 (extrapolation à 0 s) se propose d'en extrapoler la valeur à 0 s, de façon à supprimer le choix arbitraire de 100 ms utilisé dans la méthode 2 (impulsion de courant selon les critères VDA et estimation à 100 ms). La résistance ainsi obtenue vaut $5,8 \pm 0,9 m\Omega$. Toujours dans l'optique de s'affranchir du changement d'état de charge, la méthode 4 (coupure du courant) consiste à mesurer la différence de tension juste avant la coupure du courant et juste après. Cependant, la tension tend à retourner à la valeur de potentiel en circuit ouvert associée à l'état thermodynamique de l'accumulateur (évolution de la tension entre la fin de l'impulsion de décharge et le début de l'impulsion de charge sur la Figure I.10a), donc l'estimation du second point n'est pas évidente, et

assez arbitraire. Après l'impulsion de décharge, la valeur de la résistance mesurée vaut $6,6 \pm 1 \text{ m}\Omega$, et $5,0 \pm 0,8 \text{ m}\Omega$, après l'impulsion de charge. La méthode 5 (inversion du courant) est très similaire à la méthode 4 (coupure du courant), puisque la variation de la tension n'est pas provoquée par la coupure du courant, mais par son changement de signe. Cette méthode présente l'avantage de doubler le courant et la chute de tension, ce qui diminue ainsi l'erreur de mesure, et donne finalement une résistance de $5,3 \pm 0,5 \text{ m}\Omega$ (Figure I.10b).

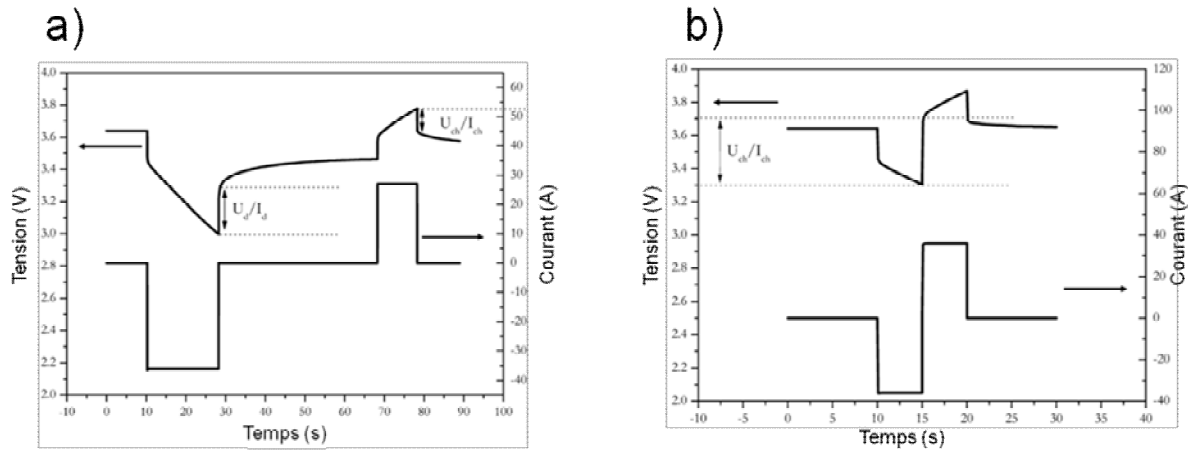


Figure I.10: Mesure de la résistance interne par a) la méthode 4 (coupure du courant) et b) la méthode 5 (inversion du courant) [44]

La méthode 6 (dissipation d'énergie) consiste à mesurer l'énergie électrique perdue pendant une succession d'impulsions de charge et de décharge de 5 s à 36 A pendant 40 min. Cette sollicitation permet d'obtenir un profil neutre vis-à-vis de l'état de charge, tout en échauffant l'accumulateur par effet Joule (étant donné la sollicitation, la chaleur de réaction peut être négligée) jusqu'au régime permanent. L'énergie perdue pendant la charge ou la décharge est directement calculée par le logiciel du testeur Digatron et vaut 16,3 kW.s. La résistance interne est ensuite calculée:

$$R_{\text{ohm}} = \frac{E_{\text{pertes}}}{\int_{t_1}^{t_2} (I(t))^2 dt} \quad \text{I.22}$$

Il en résulte une valeur de résistance interne de $5,3 \pm 0,8 \text{ m}\Omega$. Le même profil de courant et les mêmes hypothèses sont utilisés pour la méthode 7 qui propose de mesurer l'énergie thermique dissipée (17,4 kW.s) par l'accumulateur dans un calorimètre quasi-adiabatique. La résistance mesurée par la méthode 7 (calorimétrie quasi-adiabatique) vaut $6,5 \pm 0,5 \text{ m}\Omega$.

La méthode 8 (mesure de la résistance en courant alternatif) présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre puisqu'il s'agit de la mesure directe de la résistance interne en courant alternatif à 1 kHz. La résistance est mesurée à $2,3 \pm 0,3 \text{ m}\Omega$ dans ce cas. La mesure est peu fiable car elle met en jeu un courant de faible amplitude. Enfin, la dernière méthode (méthode 9 : Spectroscopie d'impédance) mesure l'impédance de la cellule à partir d'un diagramme de Nyquist. A 1 kHz, la spectroscopie d'impédance fournit la même valeur de résistance que la mesure de résistance en courant alternatif, soit $2,3 \pm 0,3 \text{ m}\Omega$, lorsque le diagramme de Nyquist coupe l'axe des abscisses. Sur le diagramme de Nyquist, c'est une valeur de $4,9 \text{ m}\Omega$ qui est obtenue à l'intersection du demi-cercle et de la droite de Warburg, c'est-à-dire le minimum sur le graphique de la Figure I.11. Cependant, la comparaison entre ces deux dernières valeurs et celles obtenues avec les méthodes par impulsion, doit être réalisée avec prudence puisque ces dernières ne correspondent pas à des méthodes de mesure à basses fréquences.

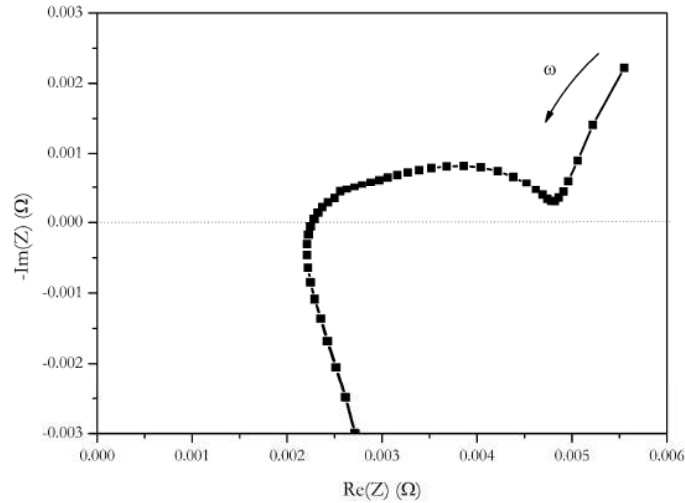
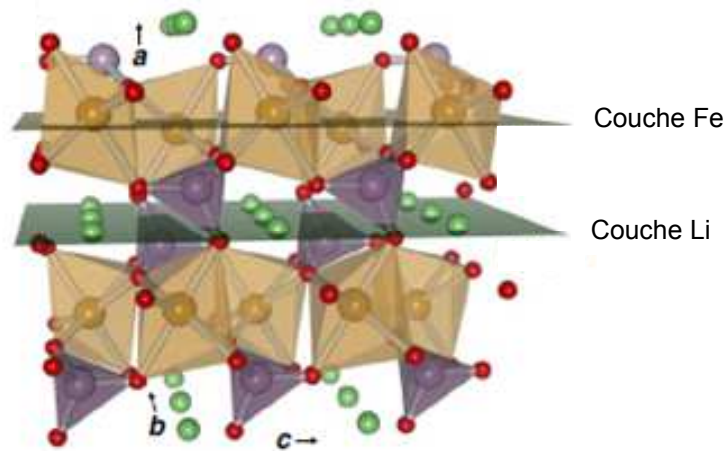


Figure I.11: Diagramme de Nyquist de la cellule NX2POM [44]

Finalement, de l'ensemble de ces méthodes, il résulte que la mesure et la compréhension de la résistance interne d'un accumulateur Li-ion est un point clé de sa modélisation, et que son estimation expérimentale est très difficile. Les deux dernières méthodes proposent des valeurs de résistance extrêmement dépendantes de la fréquence du signal, tandis que les méthodes par impulsions et par perte d'énergie présentent des ordres de grandeur similaires. En raison de la polarisation, due à la diffusion à travers l'interface solide-électrolyte et au transfert de charge, qui est rapide dans les cellules Li-ion, il semble qu'il soit impossible de dissocier les trois contributions (résistance ohmique, résistance de diffusion, résistance d'activation) constituant la résistance interne par la mesure expérimentale. Bien que ces trois résistances participent à l'échauffement de l'accumulateur, il aurait été intéressant de pouvoir estimer l'importance de chacune d'entre elles.

II.3.2. Dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température

L'insertion de l'ion Li^+ dans le matériau d'électrode (Figure I.12) peut provoquer l'étirement, la courbure, la rupture des liaisons chimiques [45].

Figure I.12: Structure cristalline de LiFePO_4 avec les polyèdres de PO_4 (violet), de FeO_6 (marron), Li (vert) [46]

Ces phénomènes liés à l'entropie font intervenir la dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température [37].

La dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température intervient dans la chaleur de réaction. La variation de ce coefficient avec l'état de charge a pour origine la variation d'entropie aux électrodes, induite par les contraintes mécaniques engendrées par l'insertion du lithium sur les liaisons chimiques du matériau. Viswanathan *et al.* [47] ont comparé la variation d'entropie de différentes électrodes prises individuellement:

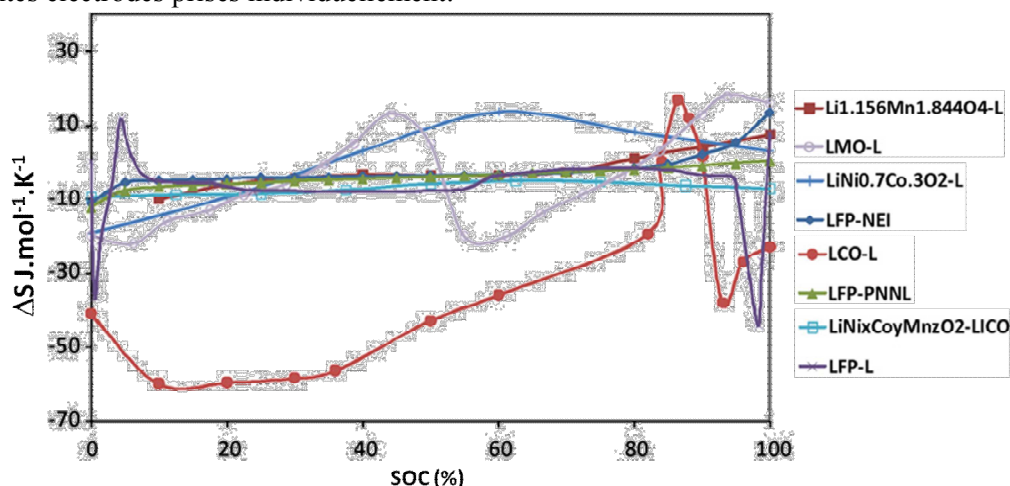


Figure I.13: Comparaison de la variation d'entropie pour différentes électrodes positives. L: données de la littérature, PNNL: synthétisé et testé au PNNL, LiCo et NEI obtenus de LICO Corp. Et NEI Corp. et testés à PNNL [47]

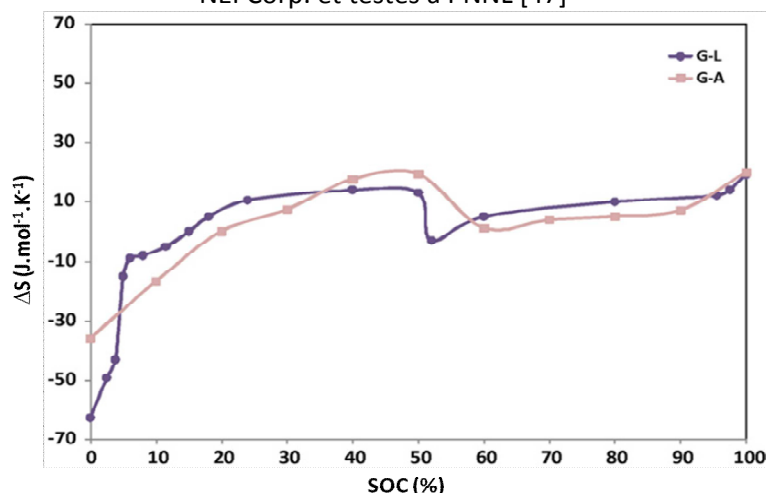


Figure I.14: Comparaison de la variation d'entropie pour des électrodes négatives en graphite [47]

La Figure I.13 et la Figure I.14 montrent que d'un matériau à l'autre, la variation d'entropie avec l'état de charge se comporte de façon complètement différente. Ceci permet de mieux comprendre l'importance de la dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température sur le comportement thermique de l'accumulateur : c'est la variation de ce terme avec l'état de charge qui va déterminer si la transformation du matériau est endothermique ou encore exothermique. Ce terme thermodynamique va donc favoriser l'échauffement en s'ajoutant à la génération de chaleur par effet Joule, ou au contraire s'y soustraire dans le cas d'une transition de phase endothermique. Ce terme n'est pas prépondérant par rapport à l'effet Joule pour les sollicitations élevées (dans l'expression de l'effet Joule le courant intervient au carré). En revanche pour les régimes plus faibles, c'est ce terme qui impacte l'évolution de la température (en particulier pour des sollicitations

galvanostatiques) en y faisant apparaître des maxima et des minima locaux. La Figure I.14 met également en évidence que le terme entropique peut varier pour un même matériau en fonction du procédé mis en œuvre pour son élaboration, ou en fonction des moyens expérimentaux mis en œuvre pour la mesure. Takano *et al.* [48] fournissent également un panel de courbes où est tracé le terme $\partial U_{ocv}/\partial T$ en fonction de l'état de charge pour différents accumulateurs du commerce, et des accumulateurs fabriqués par les auteurs (Figure I.15).

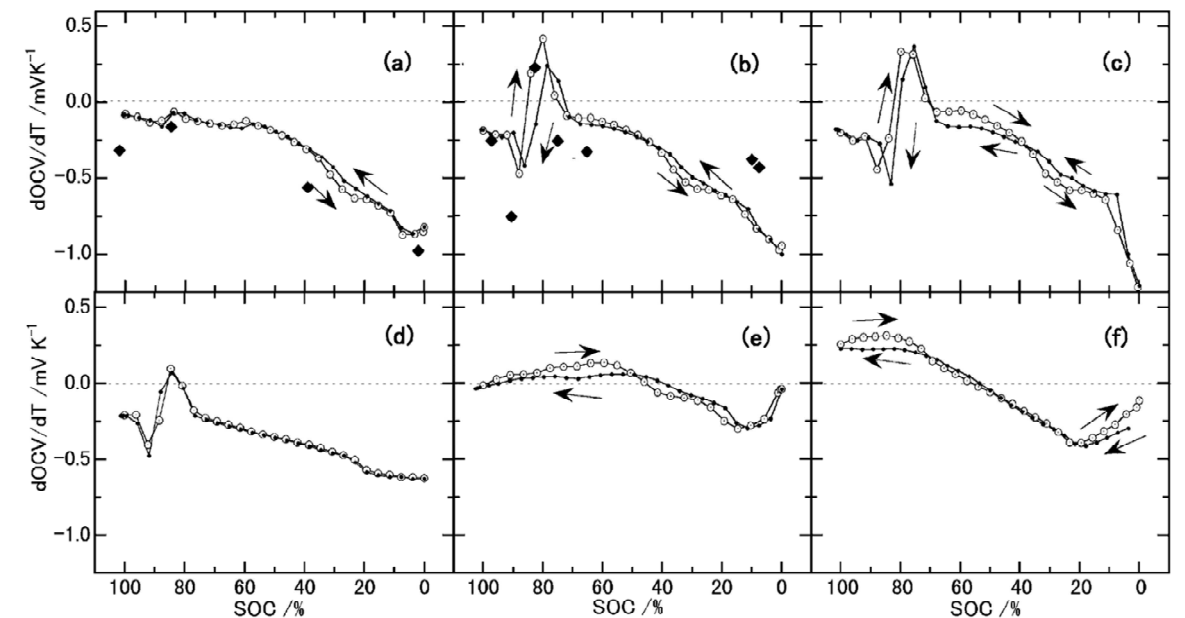


Figure I.15: Dérivée d' U_{ocv} avec la température pour des décharges et des charges à 303 K.

(a) $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ ($M=\text{Sn}$ à 2%), (b) $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ Panasonic, (c) $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ Sanyo, (d) $\text{LiCoO}_2/\text{carbone dur}$ Sony, (e) $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2/\text{carbone hybride}$ (test), (f) $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ (test) [48]

Une fois encore, ces différentes courbes soulignent l'importance du terme entropique issu de la composition chimique des matériaux utilisés pour les électrodes. Ces courbes permettent tout de même de constater que pour des accumulateurs composés de matériaux identiques, l'allure du coefficient de température en fonction de l'état de charge est assez similaire de l'un à l'autre (Figure I.15 (a), (b), (c), (d)). Les différentes fluctuations que présentent ces courbes vont avoir tendance à élever ou diminuer la température de l'accumulateur au cours de la sollicitation.

II.3.3. Influence de différents paramètres sur les deux sources de chaleur

La génération de chaleur par effet Joule correspond au produit de la tension électrique aux bornes d'un dipôle et du courant qui le traverse. Or, comme il a été vu dans la partie II.2., ce n'est pas uniquement le potentiel de charge ou de décharge de l'accumulateur qui génère cette chaleur, mais la différence entre ce potentiel et le potentiel d'équilibre. Il n'est donc pas possible de calculer simplement la puissance générée par effet Joule pour un accumulateur. L'écart entre l'état d'équilibre et l'état thermodynamique dépend directement de la sollicitation. Les paramètres qui ont tendance à influencer le potentiel, et le potentiel en circuit ouvert de la cellule, vont également agir sur la résistance interne de l'accumulateur. Il est donc indispensable de les connaître.

Un certain nombre de paramètres peut influencer la source de chaleur par effet Joule [49], mais aussi la chaleur de réaction :

- Les expressions mathématiques des deux sources de chaleur dépendent explicitement du courant de charge ou de décharge. Il est donc évident que la sollicitation les affecte. D'autres paramètres intrinsèques à l'accumulateur Li-ion vont influencer son comportement thermique
- L'état de charge (state of charge, *SOC*), ou la profondeur de décharge (depth of discharge, *DOD*, $DOD = 1 - SOC$) de l'accumulateur qui correspondent à l'avancement cumulé des réactions d'insertion à une électrode et de désinsertion à la seconde.
- La température intervient aussi dans l'expression de la génération de chaleur thermodynamique, mais aussi dans la loi de Butler-Volmer. Elle peut jouer également sur la diffusion de la matière dans l'accumulateur. Elle contribue à la capacité qu'ont les charges et la matière à se mouvoir entre les électrodes, et fait varier les résistances électrochimiques de l'accumulateur, qui peuvent être incluses dans la résistance interne globale de l'accumulateur.
- La chimie de l'accumulateur, c'est-à-dire l'ensemble des matériaux le composant (matériaux des électrodes, en particulier l'électrode positive, et leur structure cristalline, électrolyte, etc.)

a) Effet de la sollicitation

Le régime de décharge, qui correspond au courant d'utilisation de l'accumulateur intervient explicitement dans les expressions des deux sources de chaleur. Le courant intervient au carré dans l'expression de l'effet Joule, et uniquement à la puissance un dans le terme thermodynamique. Ainsi pour des sollicitations élevées, l'effet Joule sera prédominant, contrairement à des sollicitations plus faibles. A fort régime la température sera donc plus élevée que pour les régimes plus faibles. Plusieurs auteurs fournissent des résultats expérimentaux et numériques décrivant cet aspect.

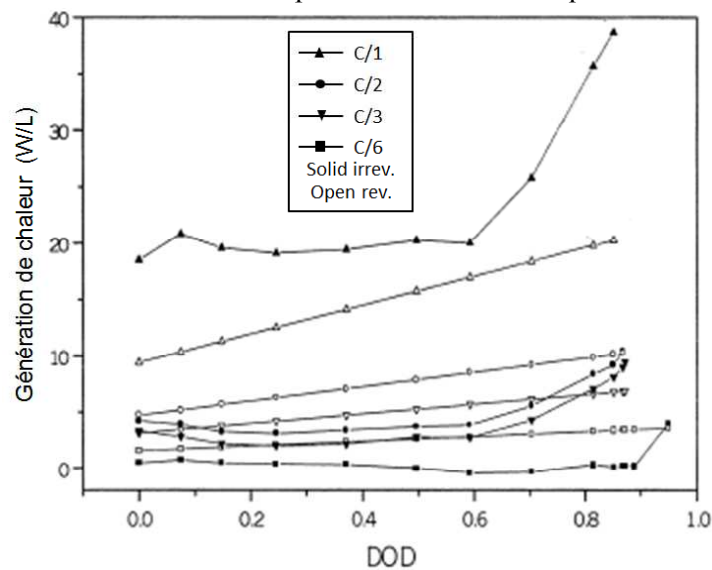


Figure I.16: Effet de la chaleur réversible (symboles ouverts) et irréversible (symboles fermés) vs. DOD, un accumulateur type Sony (US18650), à des régimes de décharge de C/1, C/2, C/3 et C/6, [39]

Les mesures expérimentales (Figure I.16) réalisées par S. Al Hallaj *et al.* [39], montrent très clairement que le taux de génération de chaleur dépend du courant de décharge de l'accumulateur. Par ailleurs, le régime le plus fort présente un taux de génération de chaleur irréversible supérieur au taux réversible, en raison du courant au carré dans la puissance dissipée par effet Joule. En revanche, cette tendance s'inverse pour les régimes plus faibles, et le terme réversible prend dans ce cas plus d'importance. Il faut noter que le terme irréversible est pris comme le produit du courant par la différence entre le potentiel de décharge et le potentiel en circuit ouvert: c'est pourquoi il n'est pas constant. Le coefficient $\partial U_{ocv}/\partial T$ est calculé par interpolation linéaire entre deux valeurs que les auteurs ont mesurées précédemment: c'est pourquoi il varie linéairement en fonction de la profondeur de décharge, ce qui ne permet pas de mettre en évidence sa réelle variation avec ce paramètre.

La représentation graphique du terme $\partial U_{ocv}/\partial T$ varie avec de l'état de charge/décharge (*SOC/DOD*) (Figure I.13, Figure I.14, et Figure I.15). A faible régime, la courbe de la température en fonction de l'état de charge ou du temps présente alternativement des croissances et des décroissances, qui ne sont pas forcément visibles à fort régime. La Figure I.17 issue de l'article Gomadam *et al.* [35] permet de bien discerner cet aspect.

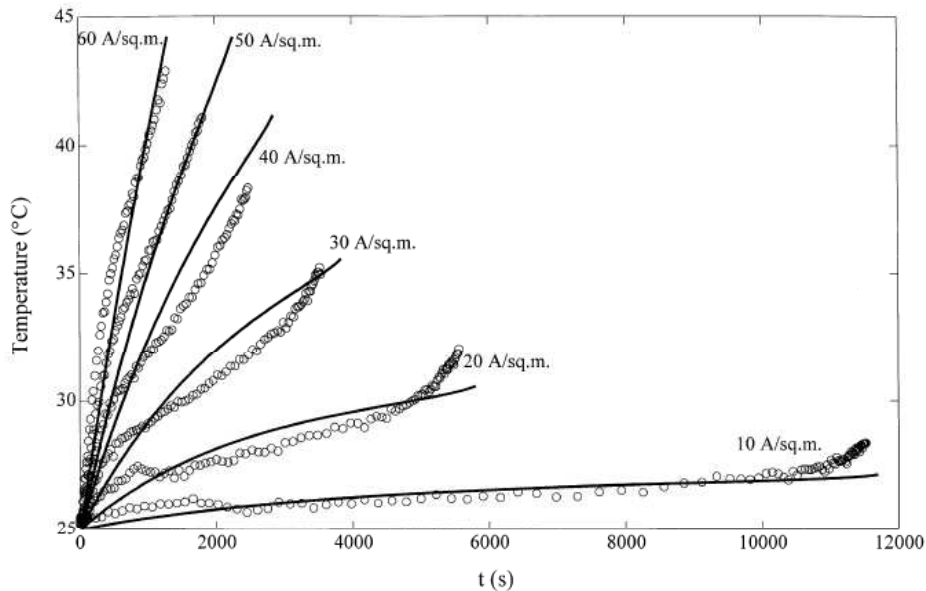


Figure I.17: Température en fonction du régime de décharge, comparaison entre données expérimentales et modèle [35]

b) Effet de l'état de charge (*SOC*) / profondeur de décharge (*DOD*)

L'état de charge est lié aux phénomènes électrochimiques, et en particulier à la diffusion des cations Li^+ dans les différents domaines de la cellule électrochimique. Ce paramètre influence par exemple la résistance interne de l'accumulateur (Figure I.18):

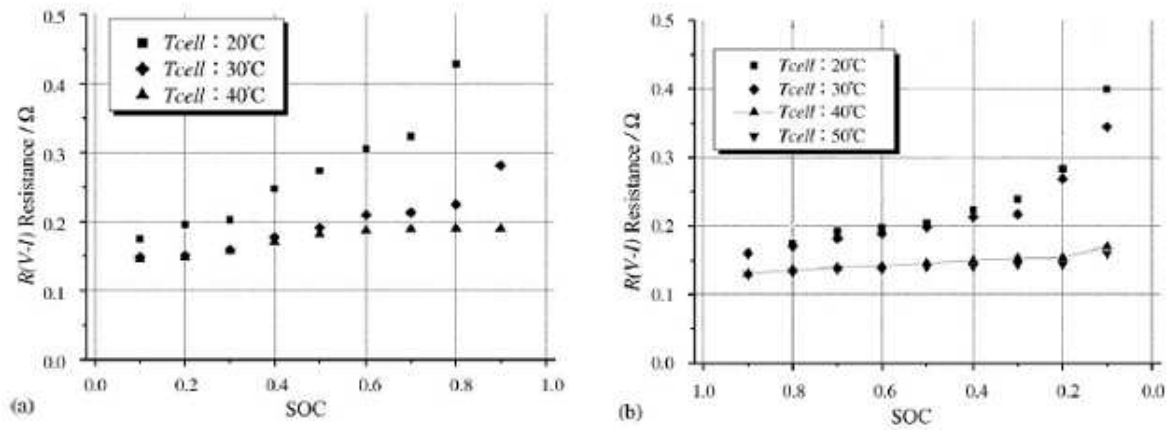


Figure I.18: Mesure de la résistance électrique a) en charge, et b) en décharge par la méthode de caractéristique V-I [40]

Onda *et al.* [40] ont réalisé la mesure de la résistance électrique (en décharge) de différentes manières en fonction de l'état de charge et de la température. Bien que la température soit différente, l'allure des courbes est toujours similaire: elles présentent généralement un palier, ou une très légère croissance sur une grande gamme de SOC, puis pour des valeurs élevées de SOC, la résistance électrique croît très fortement. Cela s'explique qualitativement par les termes résistifs liés à la surtension de polarisation. Les courbes de la Figure I.18 montrent également que la résistance est fortement influencée par la température. La résistance interne est plus élevée à basse température.

c) Effet de la température

La température de l'accumulateur est un facteur très important en ce qui concerne les sources de chaleurs générées par effet Joule ou par la réaction. Elle est d'ailleurs présente explicitement dans le terme de chaleur de réaction. Remmlinger *et al.* [49] ont mesuré la résistance interne en fonction de la température, pour un accumulateur neuf et un accumulateur usagé (Figure I.19):

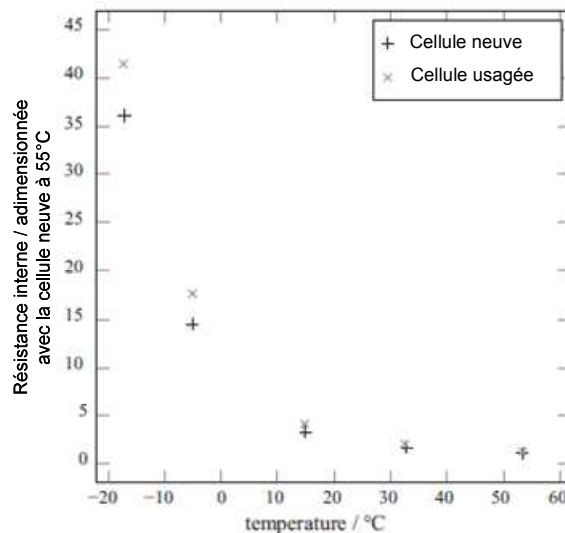


Figure I.19: Valeurs de la résistance interne à différentes températures avec une sollicitation par impulsion de courant [49]

La résistance interne varie de manière inversement proportionnelle avec la température dans la gamme courante d'utilisation d'un véhicule. Une température élevée favorise la réaction électrochimique d'un point de vue thermodynamique, c'est pourquoi la résistance interne est plus faible. En revanche, à plus faible température, l'électrolyte a tendance à se gélifier, ce qui crée une

forte résistance au transport ionique. C'est pourquoi la résistance interne augmente fortement pour des températures hivernales. Nagasubramanian *et al.* [50] expliquent que sur une gamme de température située entre -20 et 25°C, la résistance purement ohmique varie peu, tandis qu'à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode une résistance au transfert de charge augmente d'un rapport 15 quand la température diminue.

Le fait que la résistance soit plus élevée sur des accumulateurs usagés est également souligné par [51] (Figure I.20):

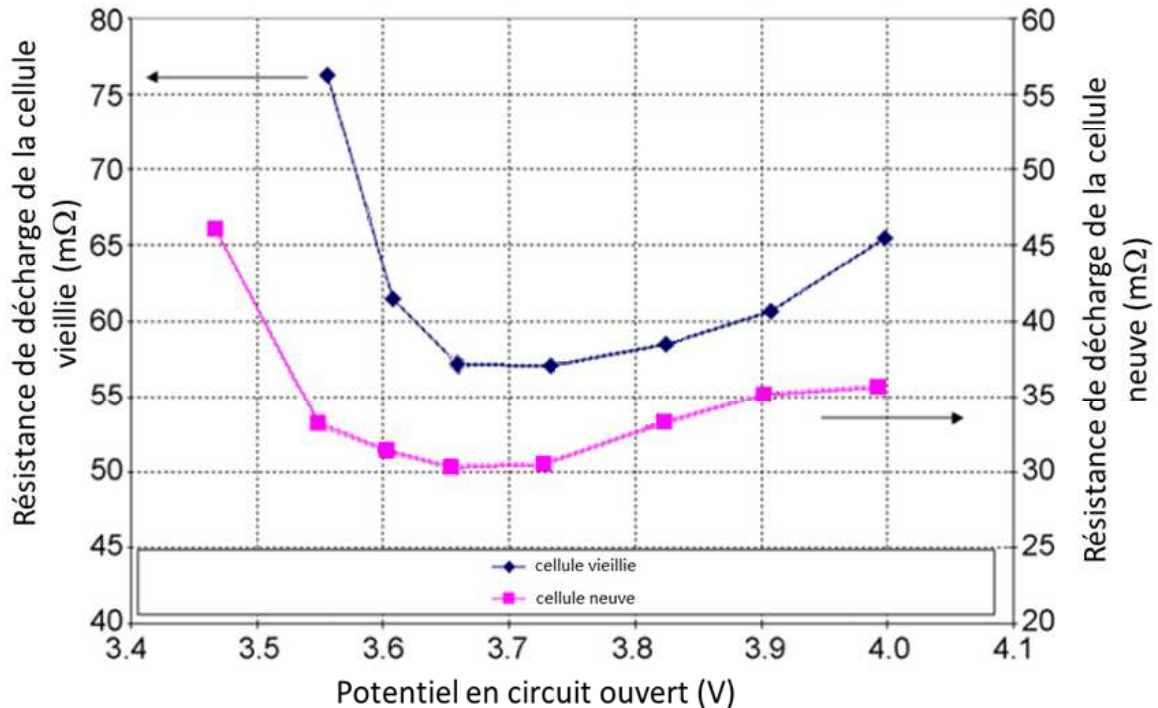


Figure I.20 : Mesure de la résistance interne sur une cellule et neuve et une cellule usagée [51]

La Figure I.20 montre que la résistance mesurée sur une cellule vieillie est plus élevée que pour une cellule neuve (la cellule vieillie est cyclée à 25°C jusqu'à une perte de capacité de 50%). En particulier à un potentiel (environ 3,55 V), la différence maximale de résistance est d'environ 43 mΩ. Au potentiel de 3,82 V, cette différence semble minimale (environ 25 mΩ).

d) Effet du couple électrochimique

La nature des matériaux utilisés dans les accumulateurs Li-ion influence leur comportement thermique. Les couples électrochimiques utilisés peuvent se comporter différemment pour des raisons chimiques, telles que la structure cristalline des matériaux par exemple. L'électrode négative dans les accumulateurs commercialisés actuellement est le plus communément constituée de carbone sous différentes formes (carbone dur, microbilles, graphite, etc.). En revanche, plusieurs matériaux sont utilisés pour l'électrode positive : les premiers accumulateurs commercialisés par Sony comportaient une électrode d'oxyde de Cobalt (LiCoO_2) [52], [53]. En ce qui concerne le véhicule électrique, des matériaux comme le Lithium Fer Phosphate (LiFePO_4) dont la structure cristalline est de type olivine, ou l'oxyde de Manganèse de structure type spinelle, sont préférés car ils présentent de meilleures caractéristiques comme une toxicité plus faible, un coût moins élevé et une plus grande stabilité, donc une sécurité améliorée, [45], [54].

II.4. Effets de la température sur l'accumulateur Li-ion

La partie précédente a mis en évidence le rôle de la température sur le comportement de l'accumulateur Li-ion. Elle a donc permis de comprendre les difficultés qui interviennent dans la modélisation du comportement thermique des accumulateurs. Outre les générations de chaleur décrites ci-dessus, la température est un facteur important. En effet, à des températures excessives, l'accumulateur peut être sujet à un emballement thermique, c'est-à-dire que sa température ne cesse d'augmenter, et peut en particulier créer des conditions assez catastrophiques comme son explosion [55]. Dans une moindre mesure, la température affecte l'état thermodynamique de l'accumulateur (aussi bien en sollicitation qu'au repos), en faisant varier son potentiel en circuit ouvert. Ces variations de potentiels en circuit ouvert peuvent donc également faire varier l'état de charge de l'accumulateur. Ainsi, les variations de température contribuent à l'accélération du vieillissement de l'accumulateur.

II.4.1. *Emballement thermique*

L'emballement thermique de l'accumulateur est un phénomène intervenant lorsque celui-ci est soumis à des conditions de température élevées, généralement hors des limites préconisées par le constructeur (60°C) [56]. Son origine peut aussi être liée à un court-circuit interne de la batterie, ou une surcharge [57].

La température d'initiation de l'emballement thermique (température OTR, onset of thermal runaway temperature [39]) a longtemps été supposée comme étant la valeur de la température de fusion du lithium, soit 180°C [58], [59]. Cependant, l'expérimentation a permis de mesurer cette température OTR, et montre que le problème de l'emballement thermique est plus critique qu'il n'était supposé. S. Al Hallaj *et al.* [39] ont mesuré cette valeur à l'aide d'un ARC (accelerated rate calorimeter). Dans l'ARC, la température est augmentée par pas de 5°C toutes les 15 min. Pendant cette durée, la température de l'élément est mesurée, et si l'accumulateur s'échauffe tout seul ("auto-échauffement") de 0,2°C/min, alors il est considéré qu'une réaction exothermique a débuté. A cet instant, le programme d'échauffement de l'ARC est volontairement arrêté mais la température est toujours mesurée. Avant le test, l'accumulateur Sony US18650 est placé à une certaine valeur de son potentiel en circuit ouvert :

<i>U_{ocv}</i> (V)	4,06	3,00	2,80
Température OTR (°C)	104	109	144

Tableau I-3: Température d'initiation de l'emballement thermique pour diverses valeurs du potentiel en circuit ouvert de l'accumulateur Sony US18650 [39]

D'après les données fournies (Tableau I-3) par S. Al Hallaj *et al.* [39], il semble donc que la température OTR varie très fortement en fonction du potentiel en circuit ouvert, qui lui-même dépend de l'état de charge de l'accumulateur. Un second résultat a été identifié au cours de cette étude, c'est que le potentiel en circuit ouvert chute fortement lorsque la température atteint 145-150 °C. Cette température est relativement proche du point de fusion du séparateur en polyéthylène utilisé dans ce type de batterie, et la brusque chute de potentiel en circuit ouvert correspond à un court-circuit au sein de l'accumulateur.

En 2007, Lu *et al.* [60] ont mesuré la température d'initiation de l'emballement thermique pour deux types d'électrodes négatives chargées:

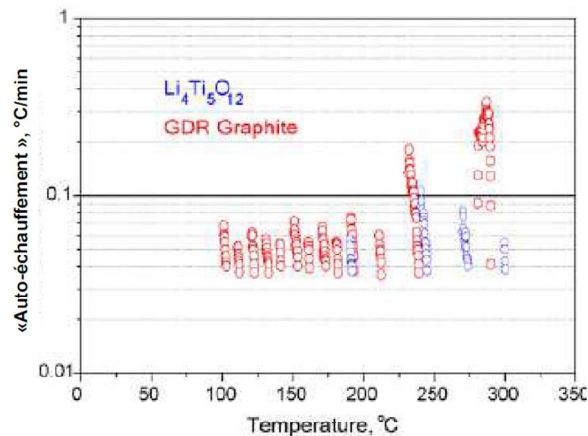


Figure I.21: Résultats de calorimétrie à taux accéléré pour l'électrode de graphite chargée et pour l'électrode Li₄Ti₅O₁₂ [60]

L'effet exothermique démarre à environ 100°C pour l'électrode de graphite, contre environ 200°C pour l'électrode Li₄Ti₅O₁₂ (Figure I.21). Selon les auteurs, le second matériau d'insertion pour l'électrode négative présente une meilleure stabilité thermique que le matériau couramment utilisé dans les accumulateurs du commerce (graphite). La température de 100°C pour l'électrode de graphite correspond à la température de décomposition de l'interface solide-électrolyte.

Une revue sur l'emballement thermique des accumulateurs Li-ion a été publiée par Brandhauer *et al.* [55]. Il y est expliqué que le film constituant l'interface solide-électrolyte (SEI, solid-electrolyte interphase), contient des composés stables et métastables, et que ces derniers se décomposent de manière exothermique à partir de 90 à 120 °C. La SEI protège l'électrode de carbone et le lithium qui y est inséré. Si le film disparaît, alors, le matériau d'électrode peut réagir de façon exothermique avec le solvant à environ 100°C. L'électrode positive peut elle aussi réagir avec l'électrolyte en libérant de l'oxygène. Cette réaction est fortement exothermique, mais n'intervient que pour un niveau de température plus élevé (environ 180°C).

L'emballement thermique a également été modélisé en particulier par Chen & Evans [59]. Pour cela, ils ont modélisé une génération de chaleur de 2,3 kW.cm⁻³ générée sur une surface de 1 cm² au centre d'un accumulateur afin de simuler le fait qu'un court-circuit verrait toute l'énergie de la cellule dissipée en 5 min.

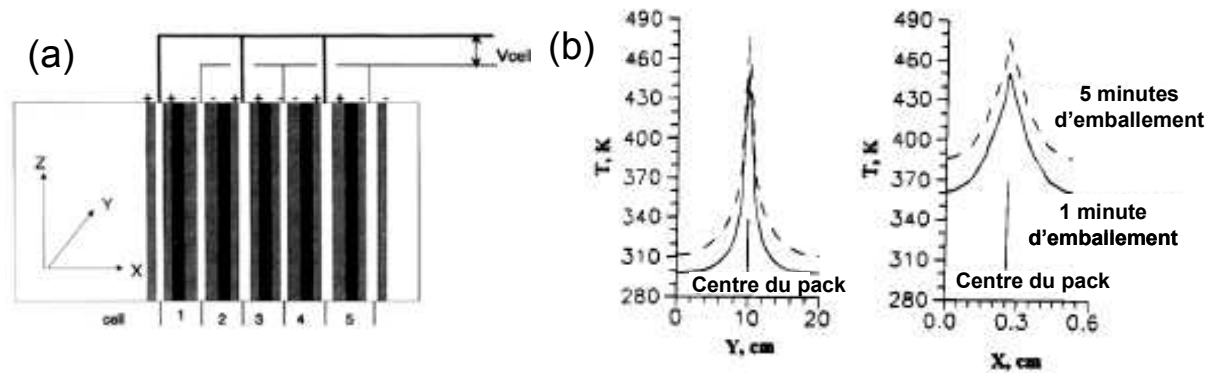


Figure I.22: (a) Schéma du pack d'accumulateurs prismatiques (b) Distribution de la température dans les directions X et Y au centre du pack après 1 min et 5 min de génération de chaleur localisée [59]

La Figure I.22 montre qu'avec l'hypothèse de Chen & Evans [59], le centre du pack atteint le point de fusion du lithium en une minute. Entre 1 min et 5 min, l'augmentation de la température au centre du pack est nettement moindre que pendant la première minute, cependant, il semble que sa distribution ait plutôt tendance à se répartir dans les directions X et Y (où la conductivité thermique est plus importante).

Brandhauer *et al.* [55] ajoutent par ailleurs que l'emballement thermique est dépendant de son origine. Ils recensent trois comportements pour l'emballement, en fonction de sa cause:

- Le premier consiste à placer l'accumulateur dans un four à 175°C, auquel cas c'est la décomposition de la S.E.I. qui intervient initialement. Elle est ensuite relayée par la réaction entre l'électrode négative et l'électrolyte. Enfin la réaction entre l'électrode positive et l'électrolyte entre en jeu.
- Le second consiste en un court-circuit externe à l'accumulateur, ce qui produit une forte chaleur ohmique. La température monte rapidement dans l'accumulateur si bien que la réaction entre l'électrode positive et l'électrolyte intervient avant que les autres réactions n'aient le temps de progresser suffisamment.
- En surcharge (principalement dans le cas d'électrodes LiCoO_2), le lithium ne peut s'insérer dans l'électrode négative et se dépose à sa surface. L'emballement thermique survient lorsque ce lithium métallique et le matériau d'électrode négative réagissent avec l'électrolyte.

De l'analyse de Brandhauer *et al.* [55], il découle que l'emballement thermique est un phénomène qui doit être évité dans le cas d'une utilisation courante de l'accumulateur. La recherche actuelle, s'intéressant aux conditions de sécurité des accumulateurs Li-ion, vise l'utilisation de limiteurs de courant, des événements pour permettre le dégazage, de nouveaux matériaux d'insertion pour les électrodes, et de nouvelles formules d'électrolyte, ou encore des additifs spéciaux. Enfin, cette analyse révèle que la température d'initiation de l'emballement thermique (température OTR) est influencée par la chimie de l'accumulateur, l'état de charge, et l'origine de la condition d'utilisation abusive.

II.4.2. Variation du potentiel en circuit ouvert et de l'état de charge

Le potentiel en circuit ouvert caractérise l'état d'équilibre thermodynamique de l'accumulateur Li-ion. Cela signifie que pour des conditions de pression (souvent négligée), de température, et d'état de charge données, si l'accumulateur n'est pas sollicité, la mesure de sa tension donnera toujours la même valeur. Ceci implique également, dans l'hypothèse où l'accumulateur n'est pas sollicité, que si la température varie, alors le potentiel en circuit ouvert de l'accumulateur va se déplacer vers une nouvelle valeur d'équilibre, ce qui va aussi entraîner une variation de l'état de charge de l'accumulateur. Ainsi, pour une batterie complète (pack contenant plusieurs modules de plusieurs accumulateurs), le champ de température peut être hétérogène, et certains accumulateurs peuvent ainsi se retrouver moins chargés que d'autres, et donc limiter l'état de charge du pack ou du module dans sa globalité [61]. D'autant plus que ceci affecte les performances de la batterie à plus ou moins long terme [62].

III. Modélisation de l'électrochimie dans une batterie

Li-ion

La modélisation électrochimique présentant un certain nombre de paramètres et de concepts, il est nécessaire de commencer cette partie par quelques définitions.

III.1. Définitions

Quelle que soit son utilisation (accumulateurs, piles, électrolyseurs), un générateur électrochimique est composé de deux électrodes séparées par un électrolyte. Les deux électrodes sont connectées entre elles par un conducteur électronique externe au système. Le transfert de charge électrique a lieu au sein de l'électrolyte par le transport d'ions, et grâce aux électrons dans les électrodes et le circuit extérieur. Pour un accumulateur, le circuit extérieur peut fournir du travail sous forme électrique (génératrice), qui est convertit sous forme chimique en charge, ou au contraire le consomme pour faire fonctionner un système (moteur électrique par exemple) en décharge.

Dans les matériaux actifs des électrodes, la charge est transférée par les électrons. Ces matériaux sont généralement de bons conducteurs d'électricité comme le métal, le carbone, ou les alliages métalliques. Les électrodes sont le siège de la réaction électrochimique qui a lieu avec la solution électrolytique.

Un électrolyte est dissocié en solution de façon à former des ions (positifs, cations, ou négatifs, anions) qui transportent la charge électrique. Ce type de conducteur ionique peut être un sel fondu, des sels dissociés en solution, ou encore un solide ionique [25]. Le solvant de la solution est généralement organique pour les batteries Li-ion.

Dans un accumulateur Li-ion, un séparateur poreux permet d'éviter le contact physique entre les deux électrodes, tout en laissant passer les ions porteurs de charges. Il s'agit donc d'une membrane perméable aux ions et électriquement isolante [63].

III.2. Modèle électrochimique d'une cellule Li-ion

Le modèle électrochimique d'une cellule Li-ion permet de comprendre comment se produit le transfert de la charge électrique dans l'accumulateur. Les modèles issus de la littérature prennent en compte les phénomènes qui ont lieu au sein de la cellule, sans tenir compte du circuit extérieur. Deux des pionniers de la modélisation électrochimique des accumulateurs au lithium furent Marc Doyle et Thomas Fuller sous la direction de John Newman [64] à [67]. Ces modèles sont sans doute les plus cités dans le domaine de la modélisation électrochimique des batteries Li-ion. Doyle explique que le principal avantage de la modélisation d'un système électrochimique est la possibilité de mieux appréhender les distributions de courant, de potentiel et de concentration, ce qui est souvent impossible de déterminer expérimentalement. Ces modèles ont été largement repris ou consultés dans la littérature, en particulier par les membres de l'équipe de John Newman [68], [69], [70], par exemple. Les améliorations apportées à ce modèle concernent le plus souvent les propriétés physico-chimiques et leur prise en compte (par exemple leur thermo-dépendance), et parfois, l'ajout d'un bilan d'énergie pour calculer la température de la cellule.

Afin de bien comprendre les phénomènes électrochimiques qui interviennent dans un accumulateur Li-ion, il est donc inévitable de fournir une description du modèle de Fuller *et al.* [66] (le modèle de Doyle présentant une électrode négative en lithium solide), dont l'aspect mathématique sera développé dans le chapitre 3.

III.2.1. Modèle de l'électrode poreuse de Doyle [64], [65], [67] et Fuller *et al.* [66], [52]

Le système proposé par Fuller *et al.* est représenté schématiquement sur la Figure I.23.

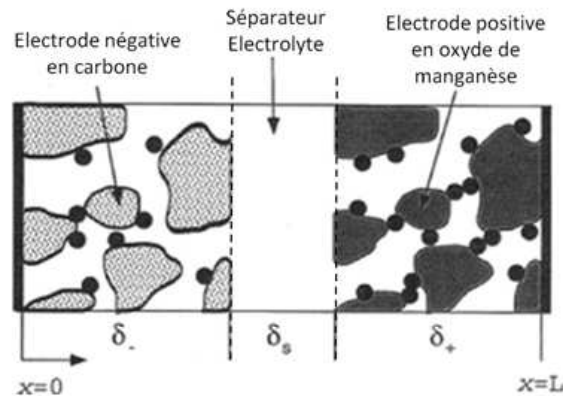


Figure I.23: Diagramme d'une cellule Li-ion composée d'une électrode positive, d'une électrode négative composites et d'un séparateur. Les points noirs représentent les additifs conducteurs [66].

Ce problème est nécessairement un problème multi-régions (ici trois régions: les deux électrodes et le séparateur, et deux phases: les matériaux actifs des électrodes et la solution électrolytique) unidirectionnel qui nécessite le couplage de plusieurs équations différentielles. Les collecteurs de courant sont supposés de conductivité électrique infinie. Dans ce système, les deux électrodes sont poreuses pour augmenter la surface de la réaction électrochimique. L'électrolyte est un sel dissocié dans un solvant organique le plus souvent. Le sel lithium des accumulateurs Li-ion est présent en concentration suffisante pour que la théorie des solutions concentrées s'applique à l'électrolyte.

Cette hypothèse implique que la force motrice des espèces dans la solution est le potentiel électrochimique. Lorsqu'un sel binaire est dissous dans un solvant, l'équation de Gibbs-Duhem implique que le problème présente deux équations indépendantes pour le transport de matière. Le solvant est considéré comme l'espèce de référence, et sa vitesse est prise nulle (la convection est négligée). Les espèces ioniques sont transportées par diffusion et migration. Le transport de masse dans la solution est traduit par un bilan de matière. Ce bilan contient un terme d'accumulation, de diffusion, et un terme source dans la solution électrolytique qui simule le transfert de matière à l'interface entre la matrice solide et la solution. Un modèle hybride entre la dimension d'une électrode et la dimension d'une particule sphérique permet de simuler la diffusion dans les matériaux actifs des électrodes. Une loi de Fick permet de calculer la concentration en Li^+ insérée dans les électrodes. La charge est conservée et traduite par des lois d'Ohm locales dans la solution et dans les matériaux actifs. A la frontière entre la matrice solide et la solution, la charge et la matière sont conservées par l'utilisation d'une loi de type Butler-Volmer. Dans la relation de Butler-Volmer, la surtension à l'interface solide/électrolyte dans une électrode est définie par la différence entre le potentiel dans la phase solide et la phase liquide.

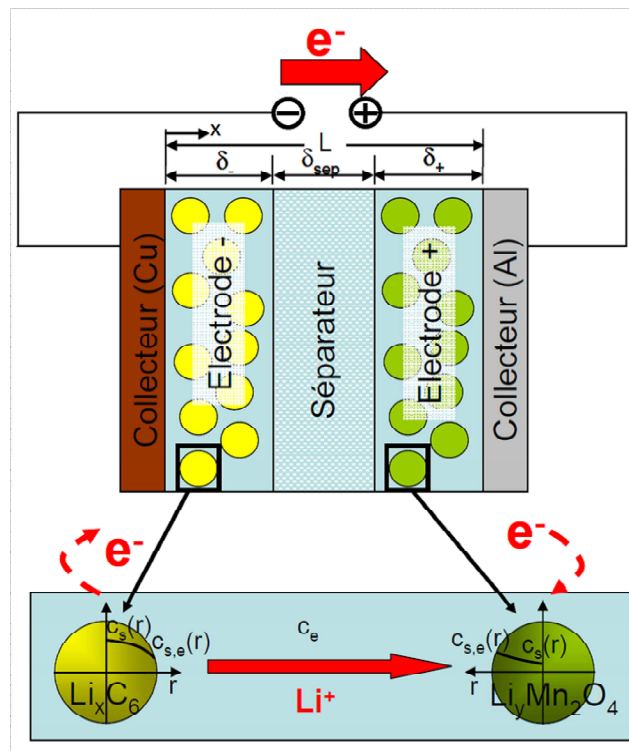


Figure I.24: Couplage du transport de matière et de charge dans le modèle électrochimique d'une cellule $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ en décharge [24]

La potentiel en circuit ouvert, ou potentiel de référence, du matériau d'insertion varie avec la quantité de lithium insérée, et varie en fonction de la composition de la particule (chimie du matériau, structure cristalline). Ce modèle tient compte de données thermodynamiques de la littérature concernant le potentiel en circuit-ouvert en fonction de l'état de charge de chacune des deux électrodes d'insertion (Figure I.25).

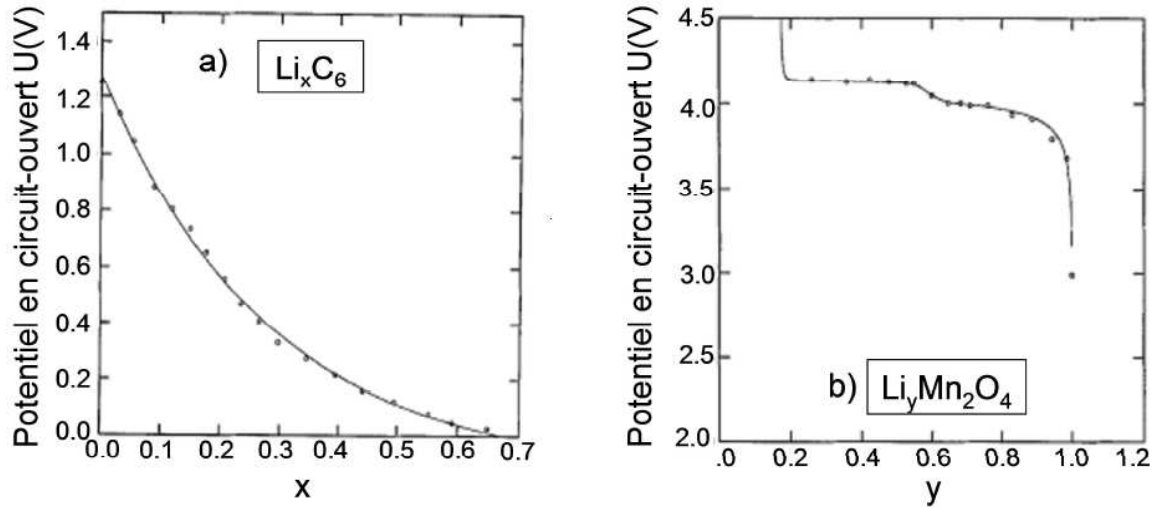


Figure I.25: Potentiel en circuit ouvert pour a) l'électrode de carbone et b) l'électrode d'oxyde de manganèse utilisées dans le modèle de Fuller, avec x et y les utilisations de chaque électrode

La réaction de transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et le matériau actif de l'électrode est donnée par la relation suivante:



Le modèle mathématique ci-dessus permet de modéliser le transport de matière et le transfert de charge dans un accumulateur Li-ion. Il offre la possibilité de le caractériser du point de vue électrochimique. Il est cependant nécessaire d'avoir recours à une superposition entre le phénomène de diffusion à l'échelle des particules, et les différents phénomènes à l'échelle de l'empilement des électrodes et du séparateur. En effet, ces deux phénomènes sont couplés, mais se déroulent à deux échelles différentes.

Par ailleurs, Newman et Thomas [25] détaillent les pertes générant la surtension d'activation du phénomène électrochimique:

$$U = U_{ocv} - [(\eta_{surf})_{neg} + (\eta_{surf})_{pos}] - [(\eta_{conc})_{neg} + (\eta_{conc})_{pos}] - [(\eta_{ohm})_{neg} + (\eta_{ohm})_{pos} + (\eta_{ohm})_{sol} +] \quad I.24$$

L'équation I.24 peut se réécrire sous une forme simplifiée en regroupant les différents types de pertes :

$$U = U_{ocv} - \eta_{ic} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} \quad I.25$$

L'équation I.25 décrit la chute de tension que subit l'accumulateur Li-ion en décharge. Ces pertes sont caractérisées par une résistance ionique, électrique, et une résistance à l'interface solide-électrolyte, qui découlent intrinsèquement des propriétés physiques des matériaux utilisés pour confectionner les électrodes, la solution électrolytique, mais aussi des différentes interfaces (électrolyte-électrode, électrode-collecteur de courant) [53].

III.2.2. Evolution du modèle de l'électrode poreuse

Le modèle de Fuller *et al.* [66] présenté dans le paragraphe précédent fut le premier modèle électrochimique d'une cellule lithium-ion présentant deux électrodes d'insertion. L'utilisation de ce modèle devient en revanche très complexe en raison du grand nombre de paramètres dont il a besoin pour fonctionner, et surtout, du manque de données concernant leurs valeurs. C'est pourquoi Fuller *et al.* ont gardé un assez grand nombre de paramètres ajustables dans le but de retrouver les

résultats de Guyomard et Tarascon [71]. D'autre part, ce modèle s'applique uniquement dans des conditions isothermes.

C'est pourquoi le modèle Fuller *et al.* a été repris un très grand nombre de fois dans littérature, en particulier par l'équipe de John Newman. Ces améliorations concernent principalement les aspects cités dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire, une diminution du nombre de paramètres ajustables par une meilleure connaissance de leurs valeurs, ou de leur comportement vis-à-vis d'une autre variable du système (comme l'état de charge par exemple), ou encore la prise en compte des phénomènes thermiques dans le modèle. Dans cette partie, seules les améliorations concernant les aspects électrochimiques seront traitées. Les aspects thermiques seront discutés dans le paragraphe IV.

En 1994, Fuller, Doyle et Newman ont réutilisé leur modèle [52] dans le but de mettre en évidence le phénomène de relaxation dans les cellules lithium-ion. Le phénomène de relaxation se produit à la suite d'une sollicitation en courant. Dans ce cas, les auteurs montrent que les gradients de concentration tendent à disparaître dans les électrodes, avec une réorganisation des cations Li^+ . Les auteurs ont ajouté dans leur modèle la possibilité d'utiliser une électrode d'insertion de type Li_yCoO_2 comme électrode positive. Ils ont ajouté de nouvelles données issues de la littérature pour les coefficients de diffusion dans les matériaux actifs de cette électrode, et le potentiel en circuit ouvert de l'électrode en fonction de son état de charge. De nouvelles hypothèses sont ajoutées au modèle : la conductivité électrique des phases solides est considérée grande, par rapport aux résistances cinétiques du processus d'insertion.

Doyle *et al.* [67], ont comparé leurs simulations à des résultats expérimentaux effectués à l'aide d'une batterie du commerce. Ils ont pu compléter leur modèle en y ajoutant de nouvelles valeurs pour les paramètres issues de données expérimentales. Ils fournissent, comme dans les études précédentes, une estimation des paramètres comme les coefficients de diffusion, les conductivités électroniques, et le nombre de transport. Ils donnent des valeurs de la conductivité du système liquide/sel/polymère en fonction de la concentration en sel à une température donnée pour deux compositions d'électrolyte. Ils utilisent des propriétés effectives pour les conductivités et les coefficients de diffusion du sel dans les électrodes :

$$\kappa_i = \frac{\varepsilon_{i,2} \cdot \kappa_{ref}}{\tau_i} \quad \text{et} \quad D_{i,2} = \frac{\varepsilon_{i,2} \cdot D_{ref,2}}{\tau_i} \quad \text{I.26}$$

Ils considèrent désormais que l'électrode de carbone a une bonne conductivité électrique comparativement à l'électrode d'oxyde de manganèse. Ils utilisent un coefficient de diffusion pour l'électrode positive trouvé dans la littérature d'une valeur de $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, en revanche, une estimation est faite pour celui de l'électrode de carbone. Les valeurs des paramètres concernant la cinétique de la réaction d'insertion ont été estimées comme dans leurs précédents travaux [64], [65], [66]. Les résultats qu'ils ont pu obtenir avec ce modèle ne permettaient pas dans un premier temps d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux. Ils ont eu besoin d'ajouter une résistance interne au modèle afin de retrouver les résultats expérimentaux de manière convenable. Ils ont choisi d'utiliser cette résistance interne comme paramètre ajustable. Ils ont donc modifié l'expression de la chute ohmique dans la relation de Butler-Volmer en conséquence :

$$\eta = \phi_1 - \phi_2 - U_{ocv,i}(c_{i,surf}, T) - i_{loc,i} \cdot R_{film} \quad \text{I.27}$$

Ils proposent plusieurs causes à cette résistance qu'ils qualifient de résiduelle ou de contact. Ils suggèrent qu'elle représente le mauvais contact entre le matériau d'insertion et le collecteur de courant, où la présence d'un film déposé à la surface de chaque électrode (en particulier à la négative), mais que la comparaison entre leurs simulations et les résultats expérimentaux ne permet

pas de connaître son origine avec certitude. Ils ont également signalé que pour mieux représenter les valeurs expérimentales, la valeur de la résistance doit croître avec l'augmentation du régime de décharge.

Nagarajan *et al.* [72] ont réalisé un modèle électrochimique d'une cellule Li-polymère. Leur modèle décrit l'effet de la taille des particules de l'électrode d'insertion sur la capacité de décharge de la cellule. L'électrode d'insertion est, comme pour le modèle de Fuller *et al.* [66], considérée poreuse et les particules sphériques. Dans cette électrode, la porosité, la tortuosité et la surface active sont considérées constantes. Cette étude permet de confirmer que les cellules au lithium ont une grande capacité de charge, grâce à la géométrie de leurs électrodes présentant des particules de matériau actif de différentes tailles. Elle a également mis en évidence le phénomène de réorganisation des ions Li^+ pendant une phase de repos suivant une impulsion de courant.

Arora *et al.* [73] ont modélisé une batterie Li-ion et l'ont comparée avec des résultats expérimentaux obtenus avec une batterie du commerce avec une électrode négative en carbone MCMB (microbilles de carbone) et une électrode positive en spinelle (LiMn_2O_4). Les cellules expérimentales présentent différentes épaisseurs d'électrodes, et différentes concentrations initiales en sel. Les auteurs ont mesuré la conductivité, aussi bien de la solution liquide que du film à la paroi des électrodes, et en ont déduit un polynôme en fonction de la concentration en sel. La conductivité du film est corrigée en fonction de la porosité et de la tortuosité par la relation I.28, en fonction de la conductivité du liquide :

$$\kappa_{film} = \kappa_l \cdot \varepsilon_{i,2}^p \quad \text{I.28}$$

La valeur de l'exposant p (exposant de Bruggeman) est constante et Arora *et al.* l'ont estimée à 2,4 pour le séparateur, et à 5,2 pour les deux électrodes. Ces valeurs ont été utilisées comme paramètre ajustable dans l'étude. Les auteurs attribuent la différence entre les deux valeurs de p à la quantité de polymère, à la morphologie et à la distribution des pores qui n'est pas identique entre les électrodes et le séparateur. Cela suggère qu'une plus grande résistance au transport ionique intervient dans les électrodes que dans le séparateur. Comme Doyle *et al.* [67], Arora *et al.* ont constaté la nécessité d'ajouter une résistance dans le but de mieux reproduire les résultats expérimentaux avec le modèle, en particulier lorsque le régime de décharge augmente. Cette résistance a pour origine le contact à l'interface électrodes/collecteurs de courant, elle est donc plus forte au collecteur en aluminium qu'au collecteur en cuivre, en raison de leurs conductivités électriques respectives. Cette résistance dépend aussi du prétraitement réalisé sur les collecteurs de courant. L'écart entre les simulations et les résultats expérimentaux ne satisfait pas les auteurs lorsque des régimes de décharge élevés sont simulés, c'est pourquoi les auteurs utilisent un coefficient de diffusion dépendant du régime de sollicitation. Par ailleurs, cet écart augmente avec l'épaisseur de la cellule car les limitations dues à la diffusion dans la phase solide deviennent plus apparentes. Ces dernières sont le principal facteur limitant pour les forts régimes de décharge.

En 2002, Gomadam *et al.* [35], ont réalisé une revue des différents modèles électrochimiques concernant les accumulateurs Li-ion développés jusqu'à cette date à l'Université de Caroline du Sud. Dans ce modèle, ils font varier les paramètres cinétiques et de transport selon une loi du type Arrhenius, décrite avec l'équation I.29, où P est un paramètre (densité de courant, coefficient de diffusion ou conductivité):

$$P = P_{ref} \cdot \exp \left[\frac{E_{a,p}}{R_g} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{I.29}$$

Comme dans les modèles de Doyle *et al.* [67], et Arora *et al.* [73], et Gomadam *et al.* [35] ont ajouté une résistance dans l'équation de la chute ohmique (comme dans l'équation I.27), et l'utilisent

comme un paramètre ajustable. Ils considèrent que l'origine de cette résistance serait la formation d'un film résistif à la surface des particules des électrodes. L'expression utilisée dans leur modèle afin de décrire la conductivité dans la solution liquide est donnée par la relation I.30:

$$\kappa_D = \frac{2 \cdot R_g \cdot T \cdot \kappa^{eff} (t_+ - 1)}{F} \cdot \left[1 + \frac{\partial \ln(f)}{\partial \ln(c_{i,2})} \right] \quad \text{I.30}$$

Dans cette relation, ils négligent le terme différentiel de façon à garder la conductivité du liquide constante.

III.2.3. Perspectives d'évolution du modèle de l'électrode poreuse

Bien que le modèle précédent, développé par Newman et ses collaborateurs [64], soit déjà assez complexe en raison du couplage multi-échelle, il ne permet pas encore de suffisamment bien décrire le comportement des accumulateurs lithium-ion. En effet, ces modèles considèrent que le cation Li^+ diffuse dans une particule sphérique avec une loi classique de diffusion, ce qui d'après des études plus récentes n'est pas tout à fait représentatif des phénomènes d'insertion et de désinsertion prenant place au sein d'une électrode.

Chen *et al.* [74] ont étudié le phénomène d'insertion/désinsertion du lithium dans le lithium fer phosphate ($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$), par microscopie électronique. Ce matériau à la structure cristalline de type olivine, présente un grand intérêt théorique pour les accumulateurs Li-ion (en ce qui concerne la sécurité notamment). Leurs travaux ont révélé que lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium dans la structure cristalline du matériau, celle-ci présente des dislocations dues à l'étirement et au fléchissement des liaisons chimiques. D'après eux, cet effet pourrait par ailleurs améliorer la mobilité des ions dans le matériau, et donc la conductivité électronique.

Ce phénomène a été confirmé un an plus tard sur du LiFePO_4 dopé (type LiNbFePO_4) ou enrobé de graphite (amélioration de la conductivité électronique) par Meethong *et al.* [45]. Ces auteurs ont également constaté qu'entre les deux matériaux, la cinétique de la réaction résultante du même test PITT (potentiostatic intermittent titration test, test d'impulsions à tension constante) est complètement différente, malgré la proximité de leur composition chimique. Les auteurs stipulent que le processus de diffusion ne peut pas être modélisé simplement, et ils suggèrent une barrière de transformation de phase qui est dépassée graduellement sur la gamme où le potentiel est constant. Ces paramètres peuvent être introduits au modèle cinétique électrochimique classique de Butler-Volmer par leur prise en compte dans le calcul de la densité de courant de l'électrode olivine. Ceci est en particulier réalisé par Tang *et al.* [75].

III.2.4. Modélisation de l'électrolyte

Les modèles électrochimiques précédents avaient pour but de décrire le fonctionnement de la cellule électrochimique. Cependant, aucun des auteurs cités dans les paragraphes précédents n'a insisté sur la modélisation du transport dans l'électrolyte. Or avec sa conductivité ionique limitée, il affecte pourtant les performances de l'accumulateur [76]. C'est pourquoi Danilov *et al.* [76] ont modélisé les phénomènes de transport dans l'électrolyte. Dans leur modèle, ils font l'hypothèse que le sel de lithium est totalement ou partiellement dissocié. Leurs résultats mettent en évidence l'importance du phénomène de migration des ions Li^+ avant même que le profil de concentration soit établi. Les

profils de concentration des ions Li^+ et PF_6^- sont linéaires lorsque le régime permanent est atteint, et dans ce cas, il existe un équilibre entre la diffusion et la migration. En ajoutant les principes de la cinétique chimique à leur modèle, Danilov *et al.* [76] ont mis en évidence que pour un sel partiellement dissocié dans l'électrolyte, les profils de concentration ne sont pas linéaires et plus importants que pour le sel totalement dissocié, c'est-à-dire un électrolyte idéal. D'autre part, plus la dissociation du sel est faible, plus la migration est importante dans le processus de transport.

Etant donné que les phénomènes électrochimiques au sein de la cellule ne sont pas mesurables en tant que tels (transport de matière et de charges), la modélisation est donc indispensable à la bonne compréhension des phénomènes. Cependant, les informations concernant les paramètres à utiliser dans les modèles ne sont pas encore toutes disponibles, d'une part, et varient considérablement d'un auteur à l'autre pour un même couple électrochimique, d'autre part. En effet, il existe plusieurs types d'électrolytes et de sels de lithium, mais aussi de nombreux matériaux pour les électrodes.

IV. Modélisation thermique des accumulateurs Li-ion

Dans la partie III. , plusieurs modèles électrochimiques ont été présentés, dont la plupart proviennent de Newman et de ses co-auteurs. Newman [64] à [70] et ses co-auteurs ont très largement travaillé sur la modélisation thermique des accumulateurs Li-ion, suivie plus récemment par de nombreux auteurs de divers horizons dans le monde.

Les premiers modèles, dans les années 90, étaient principalement des modèles couplant l'électrochimie à la thermique. Ces modèles sont très souvent complexes en raison de la modélisation de l'électrochimie et vont parfois manquer de précision, principalement en ce qui concerne les faibles régimes, où la chaleur de réaction ne peut plus être négligée. Comme il a été vu précédemment, les phénomènes électrochimiques et thermiques sont très liés. Par ailleurs, en raison de la déformation des matériaux mettant en jeu ses propriétés élastiques et mécaniques à l'échelle nanoscopique, Meethong *et al.* [45] ont expliqué qu'il n'est pas encore possible actuellement de modéliser le comportement électrochimique d'un accumulateur d'une manière totalement rigoureuse. Il va donc de soi, que modéliser le comportement thermique qui en découle est tout aussi compliqué.

Les modèles développés au début des années 2000 présentent une démarche différente. Ces modèles sont de manière générale un pur bilan thermique dans lequel seules les générations de chaleur principales (effet Joule et chaleur thermodynamique) sont prises en compte, les autres étant comme vu précédemment, négligées dans la plupart des cas. Etant donné la difficulté que représente la modélisation de ces deux sources de chaleur, les auteurs utilisent généralement des données expérimentales qu'ils ont soit mesurées soit extraites de la littérature. Ces modèles permettent de simuler relativement bien le comportement thermique des cellules. En revanche, en raison de la complexité des transformations au sein des matériaux, il semble encore compliqué à l'heure actuelle de créer un modèle prédictif présentant un couplage raisonnable entre l'électrochimie et la thermique. Les modèles couplant les équations de l'électrochimie à une équation de chaleur sont réutilisés ces dernières années, en particulier en ce qui concerne les accumulateurs LiFePO_4 /graphite, qui présentent un certain nombre de qualités permettant de les intégrer au véhicule électrique.

D'autres modèles mettent en évidence l'effet de la géométrie de l'accumulateur sur son comportement thermique. Il s'agit entre autres de la modélisation de la conduction thermique dans les géométries spirales de Gomadam *et al.* [77].

Cette partie vise donc à présenter l'état de l'art de la modélisation thermique des accumulateurs Li-ion dans le but d'en comprendre de manière précise les principales hypothèses et lois mises en jeu, et quels aspects présentent des perspectives intéressantes dans le but de créer le modèle le plus prédictif possible.

IV.1. Modèles de couplage électrochimie-thermique

Parmi les premiers modèles thermiques concernant les accumulateurs au Lithium, il est possible de distinguer celui de Pals et Newman [68], qui concerne la chaleur générée par un accumulateur de type lithium-polymère. Ce modèle est en fait un couplage du modèle électrochimique de Doyle et al. [65], et du bilan d'énergie proposé par Bernardi et al. [37] sous une forme simplifiée. Ce modèle prend en compte la variation des propriétés physiques avec la température, qui est considérée uniforme dans l'accumulateur d'électrode d'insertion TiS_2/Li . Il est important de préciser que les accumulateurs de types lithium polymère fonctionnent entre 80 et 100 °C. La génération de chaleur provient uniquement de l'effet Joule, le terme thermodynamique étant négligé.

$$Q = I \cdot (U_{ocv} - U) = h \cdot A(T - T_{amb}) + m \cdot C_p \frac{dT}{dt} \quad \text{I.31}$$

Des simulations sont d'abord faites dans le cas isotherme (la température est supposée constante dans la cellule électrochimique), puis dans le cas adiabatique (il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur). Le premier cas permet de comprendre l'influence de la température sur le fonctionnement de l'accumulateur : étant donné les relations utilisées pour décrire le coefficient de diffusion, en fonction de la température, il semble évident, qu'augmenter la température va très nettement améliorer les performances de l'accumulateur en allongeant considérablement sa profondeur de décharge (Figure I.26(a)):

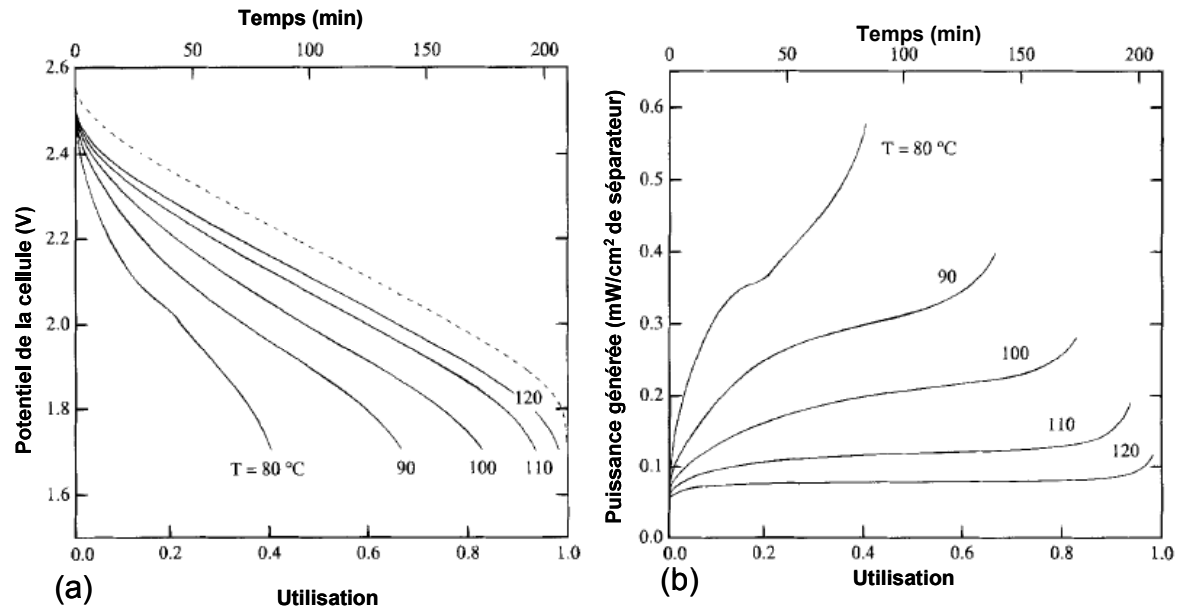


Figure I.26: (a) Potentiel de la cellule en fonction de son utilisation et du temps à différentes températures, en pointillés: potentiel en circuit ouvert (b) Taux de génération de chaleur. Courant de décharge: 1.1 mA/cm² [68]

Le taux de génération de chaleur (Figure I.26 (b)) quant à lui diminue car il est uniquement dû à l'effet Joule résultant de la différence entre le potentiel en circuit ouvert et le potentiel d'utilisation qui diminue avec la température (Figure I.26 (a)). Par ailleurs, le modèle adiabatique permet d'identifier que la température augmente avec le courant (ce qui est évident étant donné que le courant intervient au carré dans la puissance générée par effet Joule). Le modèle permet également de simuler le comportement thermique d'une cellule individuelle au sein d'un pack, en ramenant le coefficient d'échange global du pack à un coefficient pour chaque accumulateur le composant (avec l'hypothèse d'un transfert thermique 1D perpendiculaire aux cellules) :

$$\frac{1}{h_{cell}} = \frac{1}{2 \cdot \lambda_{cell} \cdot e_{cell}} \cdot \left[\left(\frac{e_{stack}}{2} \right)^2 - x^2 \right] + \frac{e_{stack}}{2 \cdot h \cdot l_{cell}} \quad \text{I.32}$$

Les auteurs considèrent que leur modèle permet de bien prédire la température d'une cellule si le gradient de température dans l'ensemble de la cellule est négligé: ce qui signifie qu'ils considèrent que tous les accumulateurs de la batterie ont la même température, ou que la conductivité thermique est infinie dans la direction orthogonale aux cellules. Cette hypothèse est très forte, car elle signifie qu'il n'y a pas d'échange de chaleur d'un accumulateur à l'autre. En faisant varier le coefficient d'échange convectif d'une cellule, ils obtiennent les résultats suivants pour une décharge à 1,1 mA/cm²:

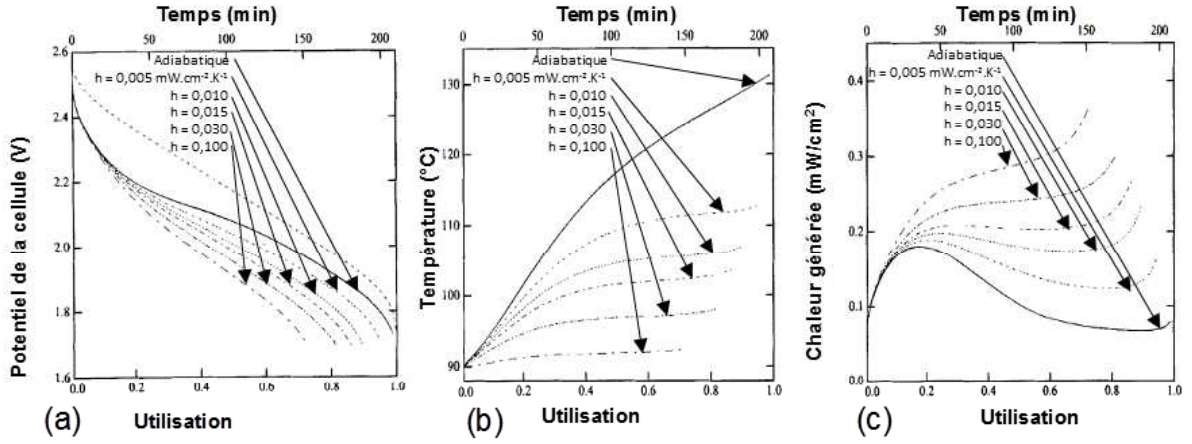
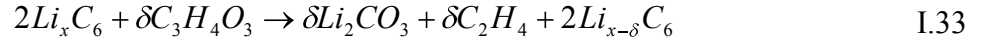


Figure I.27: (a) Potentiel, (b) Température, (c) Chaleur générée de la cellule considérée [68]

Sur la Figure I.27 (b), la température diminue lorsque le coefficient d'échange convectif augmente. Ceci engendre, une diminution du potentiel d'utilisation de la cellule et une réduction de sa capacité (Figure I.27 (a)), et donc la différence entre le potentiel en circuit ouvert et le potentiel d'utilisation augmente, ce qui se traduit par une génération de chaleur accrue.

Botte *et al.* [33] ont basé leur modèle électrochimique sur celui de Doyle *et al.* [65] et ont essayé de remplacer la chaleur de réaction par une génération de chaleur liée à la décomposition de l'électrode négative pour une cellule de type $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_y\text{NiO}_2$:



Cette réaction est du premier ordre et sa vitesse de réaction s'écrit:

$$\mathcal{R}_{neg} = k_{degrad} \cdot A_{s,neg} \cdot \bar{c}_{neg,surf} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R_g \cdot T}\right) \quad \text{I.34}$$

Où $A_{s,neg}$ est le rapport entre le volume de l'anode et le volume de la cellule électrochimique (d'une électrode à l'autre) et $\bar{c}_{s,a}^*$ est la concentration de surface moyenne d'ions lithium dans la phase solide de l'anode. D'où le bilan thermique :

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = Q_{amb} + I \cdot (U_{ocv} - U) - \Delta H_{rea} \cdot \mathcal{R}_{neg} \quad \text{I.35}$$

Où Q_{amb} représente la convection naturelle vers l'extérieur, et $\Delta H_{rea} = -289$ kJ/mol est l'enthalpie de réaction. Les paramètres physico-chimiques des matériaux (coefficients de diffusion, conductivité ionique et électronique) dépendent de la température avec des relations de type loi d'Arrhenius. Le but de ce modèle est de proposer une étude paramétrique pour des décharges galvanostatiques :

- Ils font varier la température qui permet de calculer les propriétés physico-chimiques. Ils constatent que la température en décharge galvanostatique de la cellule est d'autant plus élevée que la température de calcul des coefficients l'est aussi. Etant donné que les propriétés augmentent avec la température à laquelle elles sont calculées, la réaction est favorisée, et la tension d'arrêt met plus longtemps à survenir. La température finale est donc plus importante, car elle est calculée sur une durée plus longue, et non parce que la puissance générée est plus importante.
- La température est plus élevée sur toute la durée de la décharge lorsque la porosité des électrodes ($\varepsilon_{neg} = \varepsilon_{pos}$) diminue, car la fraction de matériau augmente.

- Lorsque le rayon des particules de l'électrode négative augmente, la température augmente également.

Song & Evans [78] ont utilisé une seconde méthode pour élaborer un modèle couplant l'électrochimie et les transferts thermiques au sein d'une batterie Li-Po. Ils utilisent deux programmes, le premier calculant la température et la chaleur générée (modèle 2D, avec comme génération de chaleur : l'effet Joule et le terme entropique pris constant), qui sont utilisées comme entrées dans un second modèle, électrochimique, (1D, basé une fois encore sur le modèle de Doyle *et al.* [65]). En comparant le résultat de leur modèle thermique seul à celui du modèle couplé, ils constatent une légère différence dans la distribution de la température et pour la température maximale atteinte (Figure I.28):

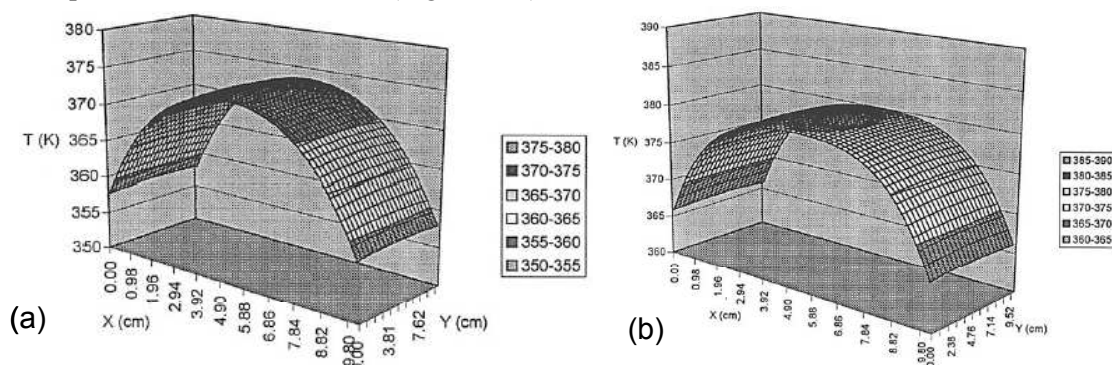


Figure I.28: Distribution de température en fin de décharge à $I=0.5 \text{ mA/cm}^2$: (a) modèle thermique, (b) modèle couplé [78]

Le modèle électrochimique influence donc le comportement thermique. En revanche, les deux modèles présentent un fort gradient de température dans la direction X (modèle thermique : 15°C , modèle couplé: 13°C), et une faible variation dans la direction Y. La conductivité thermique dans la direction Y est supposée 100 fois plus grande (longueur) que dans la direction X (épaisseur).

En 2002, Gomadam *et al.* [35] ont réalisé une revue concernant la modélisation mathématique des batteries de type Li-ion. Cette étude leur a permis de mettre en avant les nouvelles perspectives pour les futurs modèles électrochimiques et thermiques de telles batteries. Parmi ces perspectives, ils ont soulevé la nécessité de prendre en compte la dépendance des coefficients de diffusion à la concentration, l'influence de l'état de charge sur le comportement général de l'accumulateur, les entropies des demi-cellules (liées à chacune des deux électrodes). Ils soulignent également un phénomène chimique qui est la précipitation du sel de lithium pour les décharges à forts régimes.

Srinivasan & Wang [79], ont eux aussi utilisé les équations de Doyle *et al.* [65] pour la partie électrochimique de leur modèle. Ils seront les premiers de cette revue à prendre en compte la variation de la chaleur de réaction au cours du temps, à laquelle ils ajoutent l'effet Joule dans diverses parties de l'accumulateur en le décomposant comme suit:

- Effet Joule issu de la surtension de polarisation
- Chaleur ohmique générée dans les matrices solides (électrodes)
- Chaleur ohmique générée dans la solution (électrolyte)

Pour prendre en compte la chaleur de réaction, ils ont fait correspondre des relations empiriques avec des données de la littérature différentes pour chaque électrode, de façon à obtenir le coefficient

$\partial U_{ocv}/\partial T$ en fonction de l'utilisation de chacune des deux électrodes. Ils ont également mis en évidence l'importance de la chaleur réversible pour les petits régimes de décharge:

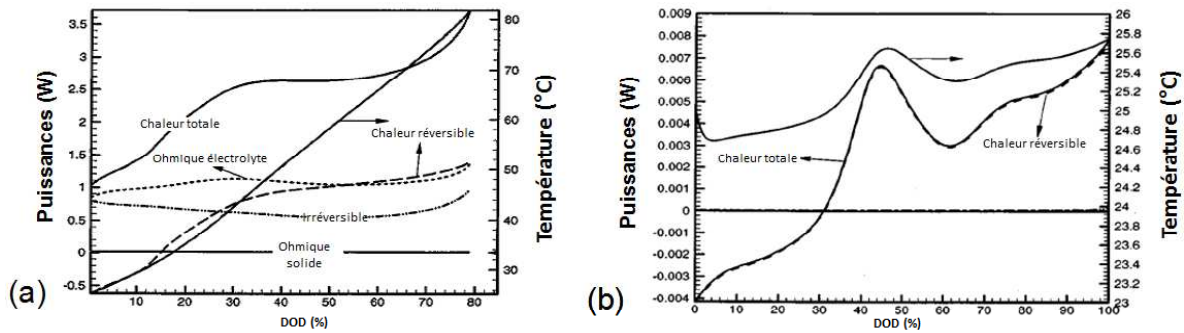


Figure I.29: Génération de chaleur pour chaque terme, et température de la cellule en décharge: (a) à 2C, (b) à 0,01C [79]

La Figure I.29 met en évidence l'influence des générations de chaleur ohmique et réversible. Sur la Figure I.29 (a), le régime est fort (2C), donc l'évolution de la température est principalement la conséquence de l'effet Joule. En revanche, la Figure I.29 (b) montre que la partie réversible domine la génération de chaleur totale d'une part, et que c'est aussi elle qui donne les courbures caractéristiques de la courbe de la température.

Il est possible de retrouver un modèle similaire au précédent, mais plus récent réalisé par Cai & White [80]. Le potentiel en circuit ouvert est corrigé par un développement de Taylor au premier ordre. Ce modèle est réalisé à l'aide du logiciel de simulations multiphysiques COMSOL Inc.

Un modèle très complet est fourni par Zhang [81]. Ce modèle couple l'électrochimie et le transfert thermique dans l'accumulateur, en prenant en compte l'enroulement spiralé de l'accumulateur cylindrique. L'auteur décompose la génération/dissipation de chaleur en trois termes. Pour une décharge à 1C, le modèle répartit la contribution de chaque terme à l'échauffement de l'accumulateur comme suit (Figure I.30):

- Chaleur de réaction (30 %),
- Chaleur ohmique (54 %)
- Chaleur d'activation (16 %)

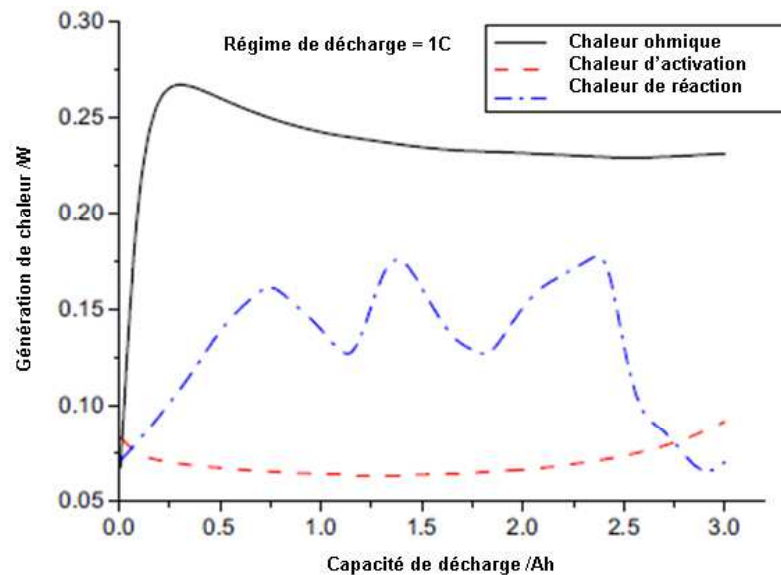


Figure I.30: Composition de la génération de chaleur pendant une décharge à 1C [81]

Ce modèle, aussi complet soit-il, n'est validé qu'en un point (température de peau à la fin de la décharge) avec des données de la littérature.

Il subsiste un regret quant aux modèles présentés ci-dessus: aucun d'entre eux n'a véritablement été comparé avec des données expérimentales par ses auteurs. Il n'est donc absolument pas possible de justifier leur validité, et leur efficacité. Ils ont principalement été créés dans le but de mieux comprendre le comportement des accumulateurs Li-ion et Li-Po, et non dans un but prédictif.

Les modèles purement thermiques faisant intervenir des données expérimentales ou des données de la littérature pour caractériser la chaleur de réaction sont assez courants depuis les années 2000. Cette méthode, bien que nécessitant des données externes à implémenter dans le modèle permet de s'approcher d'un modèle prédictif.

IV.2. Modèles thermiques faisant intervenir des données expérimentales ou des données de la littérature en sollicitation

Les modèles thermiques sont généralement très simplifiés comparativement aux modèles précédents (modèles couplant l'électrochimie et les transferts thermiques). Ils permettent ainsi de gagner un temps de calcul assez important.

Al Hallaj *et al.* [39], ont réalisé un tel modèle. Celui-ci est basé sur l'équation de chaleur, en coordonnées cylindriques (1D selon la coordonnée radiale) dans le but de modéliser le comportement de l'accumulateur type Sony US 18650. La génération de chaleur comprend l'effet Joule et la chaleur issue des phénomènes entropiques aux électrodes (équation I.16). Pour la chaleur de réaction, les auteurs ont interpolé linéairement les coefficients de températures entre deux valeurs qu'ils ont mesurées dans un précédent travail. Leur modèle permet d'estimer de manière raisonnable la température pour les régimes $C/6$, $C/3$, $C/2$, C , soit d'assez faibles sollicitations. Ils ont également estimé la température à $2C$. Il est important de préciser qu'étant donné l'importance du régime de sollicitation sur la température, tracer la température en fonction du temps pour plusieurs régimes sur le même graphique ne présente pas un grand intérêt: l'effet d'échelle ne permet pas de mettre en évidence les variations de la température aux faibles régimes. Dans ce cas les

fluctuations de la température, liées à la chaleur de réaction, ne peuvent pas être distinguées. Seul un ordre de grandeur de la température peut être estimé dans ces conditions, ce qui peut être suffisant en première approximation. D'autre part, étant donné que la chaleur de réaction est interpolée linéairement entre deux points, les variations de températures en fonction de l'état de charge ne suivent qu'une droite.

En 2001, Sato [32], décrit la génération de chaleur suivante :

$$Q = Q_{rea} + Q_{act} + Q_{ohm} \quad I.36$$

Dans l'équation I.36, il exprime la chaleur de la réaction électrochimique par une méthode assez peu rencontrée dans la littérature, avec la relation I.37:

$$Q_{rea} = \frac{Q_1}{F/3600} \cdot I \quad I.37$$

Où Q_1 est la chaleur de la réaction chimique engendrant le processus électrochimique, c'est-à-dire l'enthalpie de réaction. Q_{act} est la chaleur dite de polarisation qu'il caractérise de la même façon qu'un effet Joule (produit de la résistance de la polarisation et du carré du courant de sollicitation). Et Q_{ohm} est l'effet Joule, c'est-à-dire le produit de la résistance électrique et du courant au carré. Sato [32] considère que la résistance totale de l'accumulateur est la somme de la résistance électrique (constante en fonction de la profondeur de décharge DOD) et de la résistance de polarisation (qu'il a mesurée comme augmentant fortement pour une profondeur de décharge élevée). Les résultats de sa simulation pour un accumulateur isolé sont donnés sur la Figure I.31 (b):

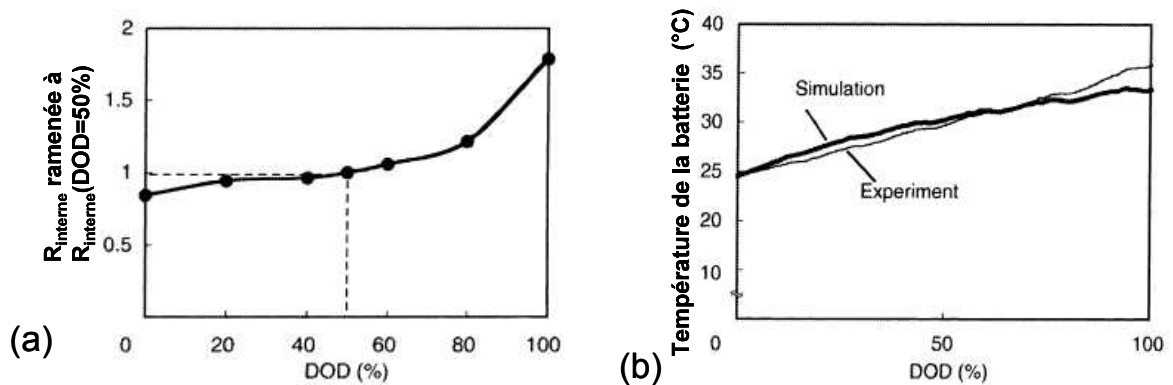


Figure I.31: (a) Relation entre la résistance interne et la DOD , (b) Comparaison entre la température mesurée et la simulation [32]

Sato [32] n'a pas pris en compte l'augmentation de la résistance interne relative à la fin de la décharge dans son modèle. En effet, il a réalisé son calcul en prenant la valeur mesurée à $DOD = 50\%$. C'est ce qui semble expliquer le fait que les températures mesurées expérimentalement sont supérieures à celles du modèle en fin de décharge. La simulation est relativement proche de la courbe mesurée expérimentalement pour tout le début de la décharge, bien que légèrement supérieure. Les petites variations visibles pour la température résultent de la volonté de simuler un mode de conduite et non une décharge galvanostatique.

Chez Sanyo, Funahashi *et al.* [82] ont comparé la température de surface mesurée et simulée pour des accumulateurs de classe 2 Wh, en décharge, pour deux chimies différentes: LiCoO_2/C et $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2/\text{C}$. Le but étant d'observer si le second matériau présente de meilleures performances thermiques que le premier. Les résultats sont sans appel (Figure I.32):

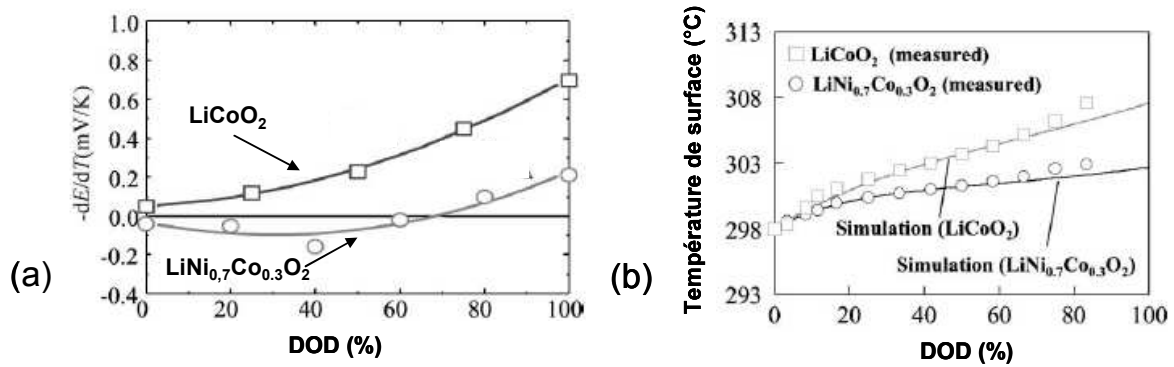


Figure I.32: (a) Relation entre la variation d'entropie et la profondeur de décharge, (b) Comparaison entre la simulation et les mesures pour la température de surface [82]

L'accumulateur $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2/\text{C}$ s'échauffe nettement moins que celui avec LiCoO_2/C sur la Figure I.32(b). Ceci est la conséquence directe du phénomène observé sur la Figure I.32(a). La ligne correspondant à $\partial U_{\text{ocv}}/\partial T = 0 \text{ mV.K}^{-1}$, sépare les domaines où la réaction est exothermique (au-dessus de la ligne), et endothermique (en-dessous). L'accumulateur type LiCoO_2/C est donc plus sujet à s'échauffer face à celui de type $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2/\text{C}$, puisque sa réaction chimique est constamment exothermique. La résistance interne est prise constante et égale à $200 \text{ m}\Omega$ dans le modèle (Figure I.32(b)). Il faut noter par ailleurs que la Figure I.32 (a) montre qu'en fin de décharge, la réaction est exothermique pour les deux matériaux. En ce qui concerne la simulation, le modèle semble donner des résultats très satisfaisants (sauf en fin de décharge, où la simulation sous-estime la température). L'inconvénient que présente ce modèle est le manque d'information concernant le régime de sollicitation utilisé pour les simulations.

En 2005, Chen *et al.* [83] ont présenté un modèle thermique 3D complexe, qui prend en compte la structure en couches des différents matériaux (avec leurs propriétés physiques respectives), mais également l'enveloppe externe, et la couche d'électrolyte séparant cette dernière de l'empilement de cellules électrochimiques. Ils ajoutent également les pertes thermiques par rayonnement vers l'extérieur par le biais d'un coefficient d'échange radiatif. Ce modèle très complet engendre un temps de calcul très long. C'est pourquoi ils ont créés dix autres modèles simplifiés dérivés de celui-ci (réduction du nombre de dimensions, propriétés thermiques équivalentes pour l'empilement de cellules électrochimiques, suppression de l'enveloppe externe, de la couche de contact, et du terme radiatif). Le but des auteurs est de trouver un modèle fiable qui permette de réaliser une étude paramétrique en faisant varier les paramètres thermiques, tout en présentant un temps de calcul raisonnable. Pour sélectionner ce modèle, ils utilisent différents critères:

- La déviation de la température maximale ;
- La déviation de la température minimale ;
- La déviation de la température moyenne ;
- L'écart-type du profil de température.

De ces quatre paramètres, ils déduisent un index de déviation qui détermine le modèle le plus fiable en termes de précision et de temps de calcul. Selon ces critères, c'est un modèle 3D très similaire au modèle complexe de référence dont la seule différence est l'utilisation de propriétés thermiques équivalentes pour l'empilement de cellules électrochimiques:

$$\rho \cdot C_p = \frac{\sum_i \rho_i \cdot C_{p,i} \cdot V_i}{\sum_i V_i} \quad \text{I.38}$$

Pour calculer une conductivité thermique équivalente, les auteurs distinguent deux cas (Figure I.33):

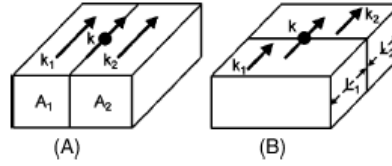


Figure I.33: Représentation schématique pour le calcul de la conductivité thermique équivalente à une interface: (A) éléments connectés en parallèle, (B) éléments connectés en série

$$\lambda = \frac{L_1 + L_2}{(L_1/\lambda_1) + (L_2/\lambda_2)} \quad \text{I.39}$$

pour des éléments connectés en série

et

$$\lambda = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \cdot \lambda_1 + \frac{A_2}{A_1 + A_2} \cdot \lambda_2 \quad \text{I.40}$$

pour des éléments connectés en parallèle

En faisant varier le coefficient d'échange convectif entre un état de convection naturelle (le coefficient est calculé dynamiquement par le modèle, les relations sont fournies [83]), et une valeur de $300 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, les auteurs constatent qu'amplifier la convection forcée a tendance à impacter fortement la température minimale (en paroi) et plus faiblement la température maximale (à proximité du point central de l'accumulateur). Une forte convection forcée a donc tendance à augmenter l'hétérogénéité de la distribution de température dans l'accumulateur. Cet effet invalide cette méthode de management thermique de l'accumulateur, lorsque la convection est très forte.

Onda *et al.* [40], [41] ont mesuré la variation d'entropie en fonction de l'état de charge d'un accumulateur type Sony (US18650G3, LiCoO_2/C , 1.8Ah) ainsi que sa résistance interne, de façon à implémenter ces deux informations dans leur modèle thermique. Ces auteurs ont bien compris que la caractérisation de la résistance interne des accumulateurs Li-ion reste un défi important. C'est pourquoi ils ont mesuré sa valeur en fonction de l'état de charge et de plusieurs températures (ou une seule selon les cas) par quatre méthodes différentes.

- Méthode 1: caractéristique V-I :

La température ambiante est ajustée entre 20 et 50°C, puis pour un SOC donné, la tension est mesurée à plusieurs régimes de charge/décharge. Etant donné que les courbes $V=f(I)$, pour l'état de charge considéré, sont des droites, il est donc possible de considérer que la pente correspond à la résistance interne.

- Méthode 2: différence entre potentiel en circuit ouvert et potentiel d'utilisation:

Le potentiel en circuit ouvert est mesuré après ajustage à l'état de charge souhaité (décharge à 0,2C pour atteindre à l'état de charge désiré) et une pause de 21h. La résistance peut être mesurée en divisant la différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel d'utilisation par le courant de sollicitation associé.

- Méthode 3: charge/décharge intermittente:

A un état de charge donné, la chute de tension V_{60s} est mesurée à 60s après le début de la sollicitation. Elle est ensuite divisée par le courant de sollicitation

- Méthode 4: mesure par impédance-mètre:

Un courant de 70 mA rms sur une gamme de fréquence variant de 20 kHz à 25 mHz, est appliqué à l'accumulateur et son impédance est mesurée.

Les auteurs ont comparé la valeur de la résistance mesurée à une température donnée par les quatre méthodes en charge et en décharge (Figure I.34):

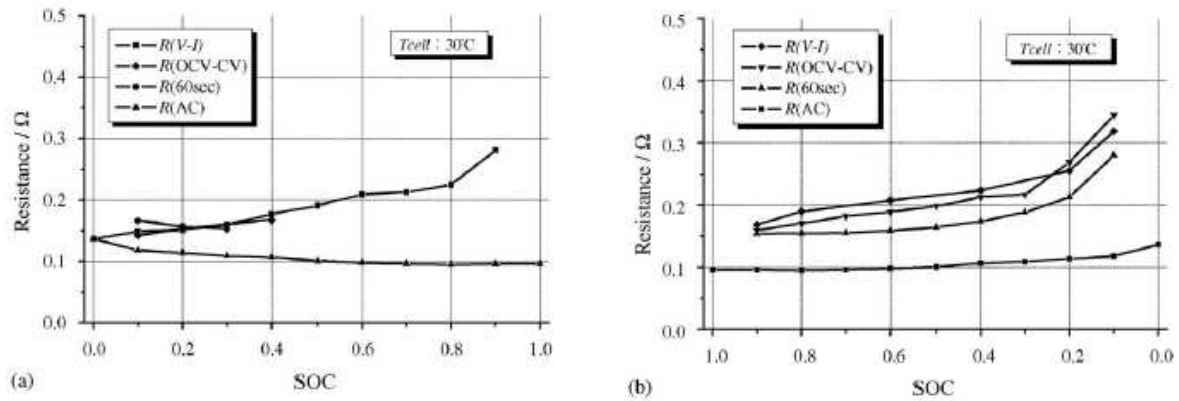


Figure I.34: Comparaison des résistances internes mesurées par 4 méthodes: (a) en charge, (b) en décharge [40]

Les méthodes 1, 2 et 3 de la Figure I.34 permettent d'obtenir des valeurs assez proches pour la résistance interne, en particulier en charge. Bien qu'en décharge l'écart entre les courbes de la résistance interne en fonction de l'état de charge est plus grand entre ces trois méthodes, il est tout de même possible d'observer une tendance commune: la résistance interne augmente faiblement lorsque l'état de charge évolue de 0.9 à 0.3, puis elle augmente très fortement à la fin de la décharge (ce résultat a déjà été rencontré précédemment Figure I.31 [32]). La courbe présente une allure similaire en charge, mais cette fois-ci dans le sens des SOC croissants. Il faut insister par ailleurs sur la valeur donnée par l'impédance-mètre qui est très nettement inférieure à celles estimées par les autres méthodes. Elle ne met pas non plus en évidence les fortes augmentations en fin de sollicitation. Il faut noter que cette tendance est tout à fait comparable aux résultats obtenus par [44], cités précédemment. Onda *et al.* [40] ont ensuite inséré ces données en entrée de leur modèle thermique, dans lequel la capacité thermique varie linéairement avec la température. En calculant la déviation de la température donnée par leur modèle avec les résistances internes pour chaque méthode, les auteurs ont finalement pu conclure que le protocole de mesure le plus fiable est celui de la caractéristique tension-courant (méthode 1). La mesure de la résistance interne fournie par un impédance-mètre (méthode 4) ne permet donc pas une estimation correcte de la température d'un accumulateur Li-ion. Cette remarque est d'autant plus importante, que la résistance interne fournie par les fabricants est souvent mesurée de cette façon. Ces résultats sont similaires à ceux discutés par Schweiger *et al.* [44].

Forgez *et al.* [26], ont testé un second genre de modèle en utilisant des données expérimentales. Il s'agit d'un modèle de circuit électrique équivalent:

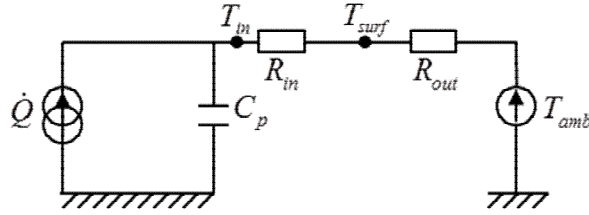


Figure I.35: Modèle de circuit électrique équivalent simplifié utilisant des données expérimentales [26]

La génération de chaleur est une fois de plus décrite par l'équation I.16, et le modèle est caractérisé par l'équation de la chaleur. Les auteurs ont mesuré le potentiel en circuit ouvert et sa dérivée en fonction de la température pour une gamme complète d'état de charge. Ce modèle permet ainsi d'obtenir la température à cœur (T_{in}) de l'accumulateur à partir de la mesure de la température de surface (T_{surf}) et de la température ambiante (T_{amb}) :

$$T_{in} = T_{surf} \cdot \left(1 + \frac{R_{in}}{R_{out}}\right) - T_{amb} \cdot \frac{R_{in}}{R_{out}} \quad \text{I.41}$$

La résistance thermique interne, désignée par R_{in} , est une résistance de conduction, et R_{out} est une résistance de convection et de rayonnement. Ces deux paramètres, ainsi que la capacité thermique doivent être identifiés pour pouvoir utiliser le modèle. Les auteurs utilisent pour cela un bilan d'énergie sur la surface de l'accumulateur:

$$\frac{dT_{surf}}{dt} = \frac{T_{amb} - T_{surf}}{C_p \cdot (R_{in} + R_{out})} + \frac{Q_{gen} \cdot R_{out}}{C_p \cdot (R_{in} + R_{out})} \quad \text{I.42}$$

R_{out} peut être déduite de l'équation I.42 dans l'hypothèse du régime permanent, et grâce aux données expérimentales:

$$R_{out} = \frac{T_{surf,\infty} - T_{amb}}{Q_{gen,\infty}} \quad \text{I.43}$$

Avec cette même hypothèse, le rapport R_{in}/R_{out} peut être obtenu:

$$\frac{R_{in}}{R_{out}} = \frac{T_{in} - T_{surf}}{T_{surf} - T_{amb}} \quad \text{I.44}$$

Les auteurs déduisent ensuite la capacité thermique à l'aide de la partie transitoire de l'équation I.42.

Les mesures expérimentales permettant d'obtenir ces trois paramètres consistent à échauffer l'accumulateur par des impulsions de courants symétriques à une fréquence de 2 Hz. Il est ainsi possible de réaliser la mesure à un état de charge donné. Les auteurs obtiennent finalement un écart de 1,2 °C entre la température à cœur simulée et expérimentale pour un cycle de charge/décharge à 6C. Ils constatent qu'en supprimant le terme de génération de chaleur de réaction, cette différence de température est plus grande, ce qui montre l'importance de ce terme. Ce modèle présente l'intérêt d'être assez simple.

Très récemment, Jeon *et al.* [12] ont proposé un modèle 2D axisymétrique d'accumulateurs LiCoO_2/C et $\text{LiNiCoMnO}_2/\text{C}$ cylindriques en prenant en compte les couches de différents matériaux

constituant chacun des deux types d'enroulement. Des polynômes sont utilisés pour implémenter des données de la littérature pour les générations de chaleur thermodynamique dans le modèle.

IV.3. Modèles thermiques et aspects géométriques

En 2003, Gomadam *et al.* [77] proposent une méthode pour la modélisation de la conduction thermique dans les géométries en spirale. Pour cela ils considèrent deux matériaux collés l'un à l'autre puis enroulés de manière concentrique:

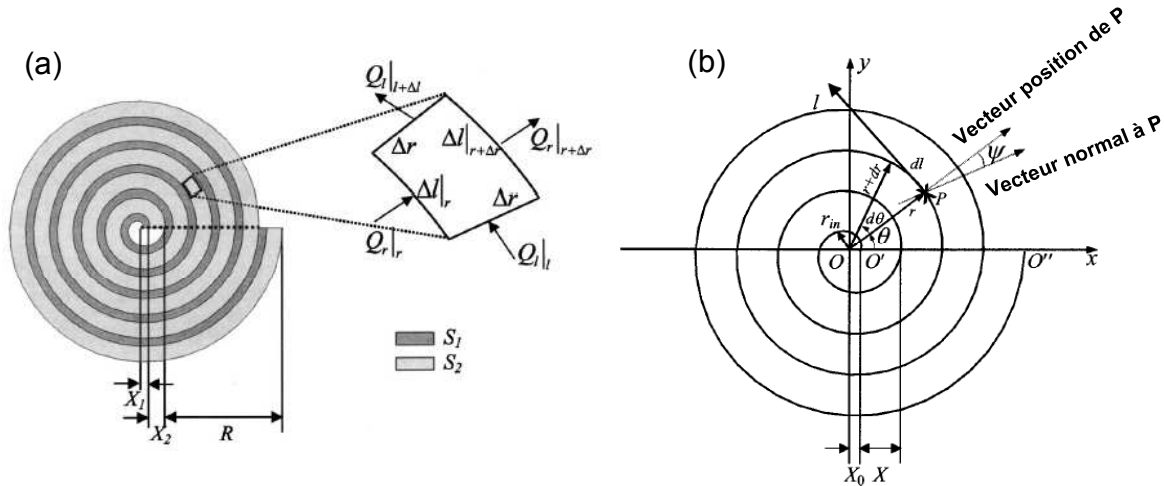


Figure I.36: (a) Une coupe de la spirale solide est obtenue en enroulant deux feuilles S_1 et S_2 d'épaisseurs X_1 et X_2 . Un élément de surface choisi arbitrairement est présenté avec les flux de chaleur entrant et sortant. (b) Description du système de coordonnées [77]

Partant de l'équation de la chaleur, et en utilisant des conditions aux limites de flux nul au centre de la spirale (symétrie) et une condition de convection sur sa surface externe, classique pour des géométries du type cylindrique, ils ajoutent une condition de continuité du flux à l'interface entre les deux matériaux enroulés l'un dans l'autre. Si le nombre de tours, ou si le rapport des conductivités thermiques des deux matériaux est grand, alors le gradient de température est majoritairement radial et un modèle 1D radial circulaire permet d'obtenir un résultat correct, et sera donc préféré à un modèle 2D. Dans le cas contraire, le modèle 1D radial génère une erreur relative supérieure à 10%.

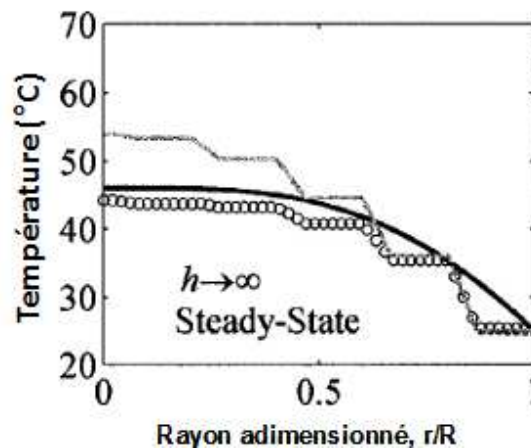


Figure I.37: Profils de température radiale fournis par 3 modèles: Ligne grise 1D radial, ligne noire 1D spirale, et cercles, 2D (référence) dans un cas de convection infinie au régime permanent [77]

Dans un cas de forte convection (Figure I.37), il est possible de comparer les précisions du modèle 1D radial et du modèle 1D spirale par rapport au modèle 2D pris pour référence. Les ruptures de

pentres pour les modèles 1D radial et 2D correspondent au changement de matériaux qui ont des conductivités thermiques différentes. Le modèle 1D spirale permet de nettement mieux estimer la température à cœur que le modèle 1D radial. Cependant, le comportement est moins bien représenté du fait du lissage de courbe.

Inui *et al.* [84], ont modélisé trois accumulateurs de géométrie prismatique dont le volume, la capacité, la hauteur, et les propriétés thermiques sont tous identiques. Les paramètres qui varient sont en fait la largeur et la longueur des accumulateurs. Les dimensions des accumulateurs pour les trois modèles sont répertoriées dans le Tableau I-4:

	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Hauteur (mm)	Rapport Surface/Volume (m ⁻¹)	Nombre de Biot
Modèle 1	34,4	34,4	68,8	145	$5,0 \cdot 10^{-2}$
Modèle 2	68,8	17,2	68,8	174	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Modèle 3	137,6	8,6	68,8	276	$3,0 \cdot 10^{-2}$

Tableau I-4: Dimensions des trois modèles prismatiques [84]

Le rapport de la surface d'échange sur le volume et le nombre de Biot ont été calculés à partir des données de Inui *et al.* [84] (la conductivité thermique dans l'épaisseur vaut $1,09 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et $3,82 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les autres directions, le coefficient de transfert thermique avec l'extérieur vaut $8 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). Le rapport surface d'échange sur le volume augmente lorsque l'épaisseur de l'accumulateur diminue, et le nombre de Biot, faisant intervenir l'inverse du rapport diminue. Cela signifie que l'échange avec l'extérieur devient plus important lorsque l'épaisseur diminue. Cela se traduit par une température moyenne réduite pour le modèle 3 de 8 à 11°C par rapport aux autres modèles. Chen et Evans [85], ont également réalisé le même constat. En revanche, en raison de la puissance volumique, le gradient de température entre le cœur et la paroi reste dans les trois cas égal à 2°C. La morphologie de l'accumulateur peut intrinsèquement permettre d'en diminuer la température moyenne, mais n'a pas d'effet sur l'hétérogénéité du champ de température dans l'accumulateur.

V. Modules et batteries complètes, modélisation et gestion thermique

La compréhension des phénomènes électrochimiques et thermiques à l'échelle de l'accumulateur sont des étapes indispensables dans le but de saisir les contraintes imposées par la batterie complète (pack batterie). Ce pack consiste en réalité en un ensemble de modules (sous ensemble) dans lesquels les accumulateurs sont reliés par un circuit électrique les connectant aussi bien en série qu'en parallèle. La morphologie de ces modules est très variable, étant donné qu'ils peuvent être constitués d'accumulateurs prismatiques ou cylindriques (Figure I.38):

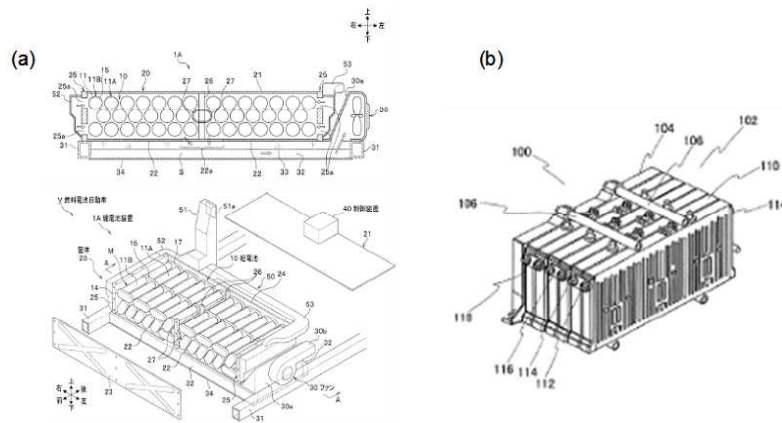


Figure I.38: Schéma des packs de batterie de : (a) la Honda Insight [86], (b) la Toyota Prius [87]

Comme le montre la Figure I.38, les modules actuellement utilisés sur les véhicules hybrides commercialisés sont très compacts. La description des deux packs de Honda et Toyota est fournie [55]. Le premier module contient vingt accumulateurs arrangés en trois lignes de 6, 7 et 7 cellules. De plus, chaque accumulateur présentant une certaine inertie thermique et constituant une source de chaleur, l'inertie du module dans sa globalité est donc importante. Dans ce cas, les niveaux de températures maximum d'utilisation peuvent être atteints au centre du module, d'une part, et l'hétérogénéité du champ de température dans le module peut être significative d'autre part. C'est pour ces raisons que l'étude thermique du module voire du pack peut s'avérer nécessaire.

Un système de management thermique de batterie idéal permet de [88]:

- d'éviter à la batterie de subir des températures extrêmes : inférieure à -30°C et au-delà de 40°C
- maintenir l'écart de température maximal entre les accumulateurs inférieur à 10°C , mais il est recommandé de le minimiser [62]
- conserver une température moyenne dans le pack aux alentours de 25 à 30°C est l'idéal dans le but d'optimiser les performances de la batterie, tout en limitant son vieillissement.

Le premier point permet d'éviter la dégradation de la batterie d'une part, et de ses performances d'autre part. L'uniformisation de la température des cellules accorde tous les accumulateurs au même niveau de performance pendant toute la durée de vie de la batterie. Enfin, la gamme de température moyenne proposée permet d'associer des performances optimales vis-à-vis du fonctionnement de la batterie et de sa durée de vie.

V.1. Modélisation thermique du module/pack batterie

Si la notion de module ou de pack batterie est utilisée, la notion de management thermique est très proche, et ces deux aspects se révèlent donc souvent indissociables. C'est pourquoi ces deux aspects seront traités ensemble.

En ce qui concerne le premier type de modèle, Chen et Evans [85] ont développé un outil 3D pour simuler le comportement d'un module de batterie Li-polymère. Les conditions aux limites utilisées pour modéliser l'environnement extérieur tiennent compte de la convection sur la paroi du module avec une loi de refroidissement de Newton, et de perte radiative par le biais d'un coefficient d'échange radiatif en paroi. Un matériau isolant peut également être ajouté entre l'accumulateur et l'environnement extérieur, selon la relation :

$$-\lambda_n \cdot \frac{\partial T(n)}{\partial n} \Big|_{n=0, e_{stack}} = (h_{conv} + h_{rad}) \cdot \left(1 + \frac{h_{conv} \cdot e_{isolant}}{\lambda_{isolant}} \right)^{-1} \cdot (T_{stack surf} - T_{amb}) \quad I.45$$

Les auteurs ont aussi prévu d'utiliser une condition limite de flux constant dans le but de simuler l'effet de préchauffeurs électriques. Avec la prise en compte de l'isolant et des préchauffeurs électriques, les auteurs commencent dès 1994 à proposer d'intégrer l'idée de gestion thermique du module dans leur modèle. La direction X désigne la direction perpendiculaire à l'empilement de matériaux (conductivité thermique faible, par rapport à celle des directions Y et Z):

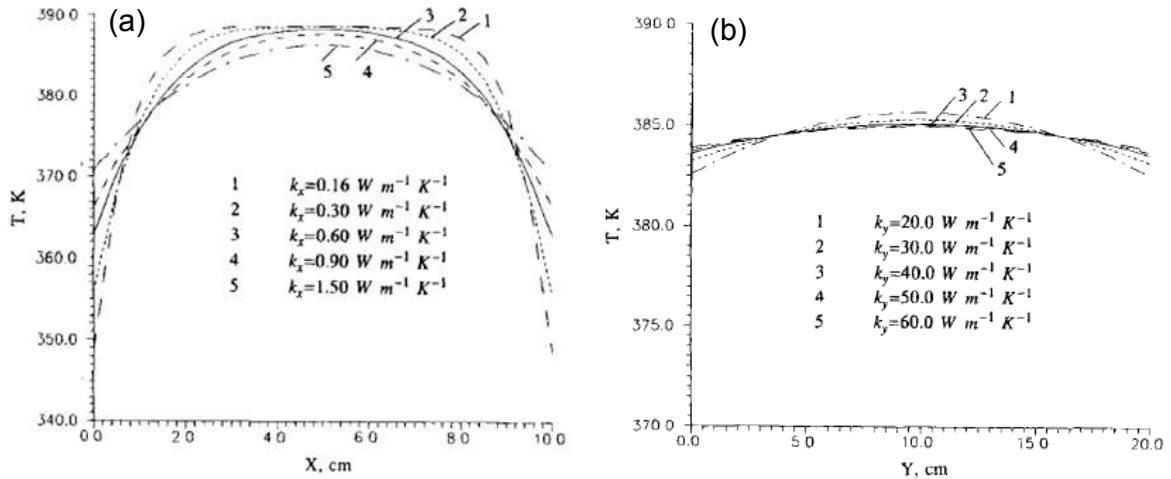


Figure I.39: Effet de la conductivité thermique sur le profil de température selon: (a) X, et (b) Y [85]. La faible conductivité thermique dans la direction X génère un gradient de température (Figure I.39 (a)) nettement plus important dans cette direction que dans les deux autres (Figure I.39 (b)). Lorsque la conductivité thermique selon X est augmentée, la température au centre de l'accumulateur diminue d'une part, et le profil de température sur toute la longueur X a tendance à s'aplanir offrant une meilleure uniformité de la température au sein de l'accumulateur. Ceci est identique dans les autres directions Y et Z (Figure I.39(b)). Le profil de température dans la direction X est fourni pour plusieurs conditions de convection sur la Figure I.40:

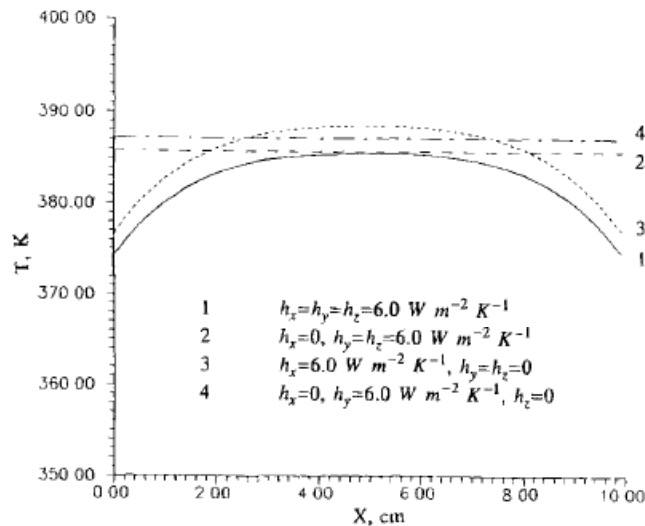


Figure I.40: Effet de l'arrangement du refroidissement sur le profil de température dans la direction X

Ces quatre configurations permettent d'identifier conjointement les effets du coefficient d'échange et de l'anisotropie de la conductivité thermique. Lorsque la convection a lieu sur toutes les surfaces du module, la température moyenne de l'accumulateur est plus faible que dans les autres configurations. Un gradient de température s'installe également du fait de la faible conductivité thermique dans la direction X. Un gradient à peu près similaire est aussi observable lorsque la convection n'a lieu que sur les parois perpendiculaires à la direction X de l'accumulateur du fait de la conductivité thermique. La température moyenne est par ailleurs plus élevée dans la mesure où le refroidissement ne prend place que sur deux des six faces du module. En revanche ce qui est plus intéressant, c'est que lorsque la convection n'est imposée que sur deux ou quatre faces perpendiculaires aux directions de forte conductivité thermique, le gradient de température dans la direction X disparaît totalement, et la température est donc parfaitement homogène. Il faut ajouter par ailleurs que la température moyenne est plus faible lorsque quatre faces sont refroidies par rapport à deux faces, en raison de l'augmentation de la surface d'échange. Cela montre que pour les accumulateurs prismatiques, il faut que l'épaisseur (direction de l'empilement des électrodes, ou des cellules) soit faible face aux autres dimensions, dans le but d'obtenir une meilleure uniformité du champ de température.

Dans la seconde partie de leur étude concernant la modélisation thermique d'une batterie lithium-polymère, Pals et Newman [69], ont étendu leur modèle élaboré sur la base d'une cellule électrochimique [68] à un empilement de cellules. Le modèle de l'empilement consiste en un bilan d'énergie sur une cellule de l'empilement. Pour simplifier la source de chaleur, les auteurs considèrent que la chaleur générée dans l'empilement complet dépend du temps, et de l'emplacement de la cellule dans le pack. Ainsi, plus il y a de cellules électrochimiques dans l'empilement, plus la température au centre de l'empilement est élevée et plus le gradient de température entre le centre et la paroi augmente comme le montre la Figure I.41:

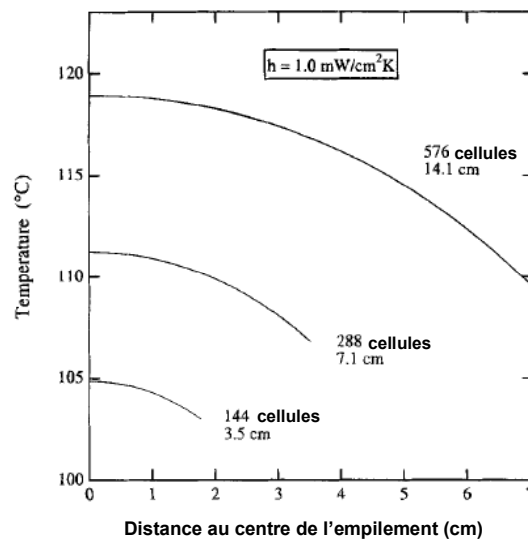


Figure I.41: Profils de température en fin de décharge pour différentes épaisseurs d'empilement

V.2. Management thermique par voies actives

L'outil ADVISOR développé au NREL, permet de prédire les performances de la batterie pour les véhicules hybrides, électriques et à pile à combustible avec divers cycle de roulage [89]. ADVISOR est aussi très utilisé dans le cadre du partenariat américain pour une nouvelle génération de véhicules (PNGV [28]). Le modèle tient compte d'une gestion thermique de l'accumulateur ou du module par la simulation d'un écoulement d'air forcé qui se déclenche lorsque la température moyenne du système est supérieure à une température de consigne de 35°C, et qui délivre un débit

de 2, 10 ou 20 CFM (soit 3,4, 17,0, 34,0 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) par module. Lorsque la température du module est inférieure à 35°C , le module est refroidi par convection naturelle avec un coefficient d'échange thermique de $4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Figure I.42).

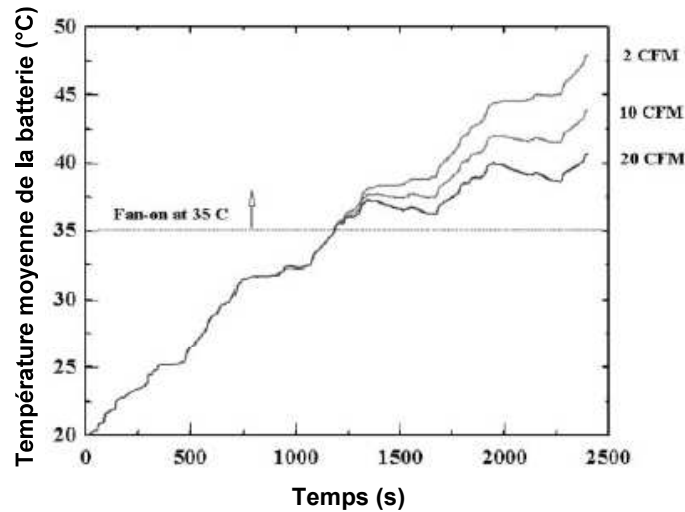


Figure I.42: Effet du refroidissement sur la température moyenne de la batterie pendant un cycle de roulage type US06 pour véhicule hybride (batterie Ni-MH) [89]

Pesaran [89] s'est servi de l'outil Ansys aux éléments finis pour simuler le comportement thermique des batteries au plomb, et leur gestion:

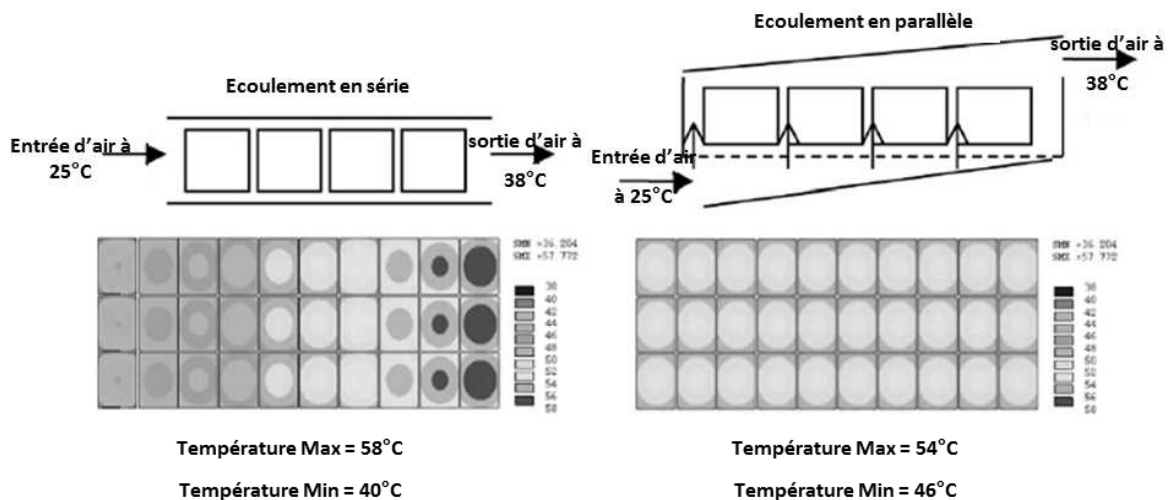


Figure I.43: Modélisation de deux types de refroidissement par air [89]

La Figure I.43 présente l'avantage manifeste d'un écoulement parallèle face à un écoulement en série d'un module d'accumulateurs au plomb, simulé avec l'outil ANSYS. En effet, l'écoulement parallèle permet d'une part d'obtenir une température maximale plus basse pour le module, mais surtout, une température nettement plus uniforme, ce qui est très important pour qu'il n'y ait pas de variation d'état de charge au sein du module. Cependant, une différence de température de 8°C au sein du module subsiste, ce qui est tout de même relativement élevé, bien que plus faible face à l'écart de température simulé pour l'écoulement en série (18°C).

Toujours dans le cadre du PNGV, Nelson *et al.* [27], ont étudié un module d'accumulateurs Gen-2, ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{graphite}$) prismatiques bobinés (parfois appelés elliptiques), utilisés par le Département de l'Energie Américain (DOE) dans le cadre du programme de développement des

technologies avancées (ADT). Le management thermique appliqué au module est représenté schématiquement sur la Figure I.44:

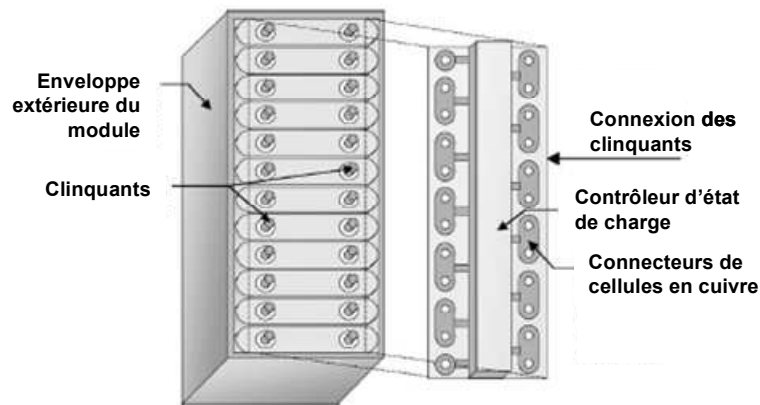


Figure I.44: Module de 12 éléments Li-ion pour un véhicule hybride [27]

Les auteurs expliquent que pour des cycles de conduite raisonnables (FUDS, Federal Urban Driving Schedule, et HWFET, Highway Fuel Economy Test), la génération de chaleur modélisée est faible en raison des faibles courants mis en jeu.

Le système de management thermique doit cependant être capable de répondre à des sollicitations plus intenses. Pour simuler un tel cas, ils ont multiplié le courant du HWFET par 1,3, ce qui a généré un effet Joule de 249 W (chaleur entropique négligée) pour le pack complet (soit quatre modules de la Figure I.44), ce qui revient à environ 5 W par accumulateur. Deux systèmes de refroidissement sont étudiés dans cette publication : un refroidissement par air, et un refroidissement avec une huile siliconée. La Figure I.45 montre l'augmentation maximale de la température de la cellule par rapport à la température du fluide de refroidissement:

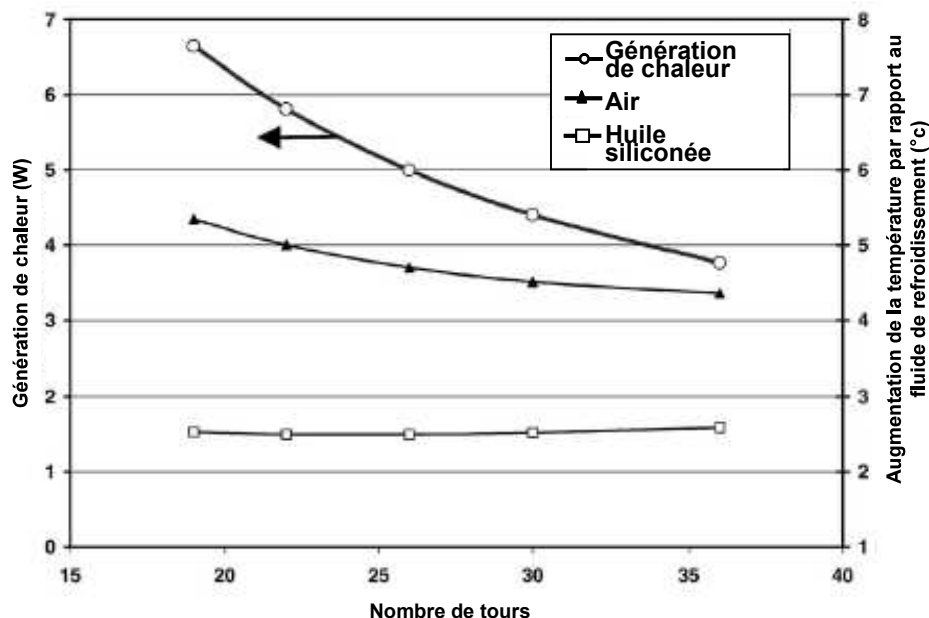


Figure I.45: Génération de chaleur et augmentation de température par rapport au fluide de refroidissement en fonction du nombre de tours

L'écoulement est laminaire pour les deux fluides. Bien que la perte de charge soit supérieure pour l'huile de silicone, la puissance nécessaire au fonctionnement du ventilateur (87 W) est grande par

rapport à celle de la pompe (2 W), en raison du volume d'air à pomper. Par ailleurs, le refroidissement par air est moins efficace car l'augmentation de la température au centre du module est plus grande. De plus, l'écoulement d'air entre les accumulateurs nécessite plus d'espace que le l'huile siliconée, ce qui augmente les dimensions de la batterie.

L'huile siliconée s'échauffe au contact des accumulateurs, il est donc nécessaire de la refroidir entre deux passages dans le module. Pour cela Nelson *et al.* [27] pensent que l'ajout d'un échangeur de chaleur au système de climatisation pour refroidir le liquide de refroidissement n'est pas une bonne idée car l'installation serait surdimensionnée. Ils proposent en revanche d'utiliser un système de réfrigération de 250 W et un compresseur de 75 à 100 W (ce qui correspond au ventilateur nécessaire au refroidissement par air).

Outre la gestion thermique du module pendant son utilisation, il est nécessaire de tenir compte de cas où le véhicule est garé en plein soleil en été, ou bien à l'extérieur en hiver. Dans le premier cas, le système proposé ci-dessus permettra à la batterie de redescendre assez vite à une température où elle peut être utilisée sans dépasser la température limite d'utilisation de 60°C. Cependant, le pack peut aussi être isolé de façon à ralentir son échauffement. Nelson *et al.* [27] proposent un isolant de 10 mm d'épaisseur avec une conductivité thermique de $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Si la température initiale de la batterie est de 10°C, avec une telle isolation, sa température égalera la moyenne entre la température initiale et la température ambiante en environ 7 h, ce qui est raisonnable sur une journée. Une telle épaisseur d'isolant permet de garder des dimensions correctes pour le pack. Démarrer à froid se révèle en revanche plus compliqué. Les auteurs expliquent que réchauffer un pack de -30°C à -10°C nécessite une énergie de 225 Wh (soit 3,4 kW pendant 4 min). D'autant plus que l'échauffement propre de la batterie ne permet pas d'atteindre la température d'utilisation optimale sur une durée assez courte. Deux voies permettent de remédier à ce problème : l'utilisation de préchauffeurs électriques dans la batterie, ou le préchauffage de l'huile siliconée par échange avec le liquide de refroidissement du moteur. Cependant des inconvénients subsistent. Pour alimenter les préchauffeurs électriques, il faut une certaine puissance qui consomme l'énergie de la batterie. Et dans le second cas, le temps de préchauffe du moteur serait trop long d'une part, et il faudrait augmenter la puissance du système, c'est-à-dire augmenter le débit ou la taille des canaux d'autre part.

Mahamud et Park [62], ont proposé un modèle CFD 2D réalisé avec le logiciel ANSYS FLUENT, dans lequel ils simulent une amélioration de la gestion thermique de la batterie par convection forcée. En effet, l'hétérogénéité des températures générée par ce type d'écoulement est assez facile à percevoir en raison de son caractère unidirectionnel (Figure I.43, à gauche). Cette amélioration consiste à créer un écoulement d'air réciproque dans le pack, c'est-à-dire que le sens de l'écoulement est alterné à l'aide d'un système de vannes (Figure I.46):

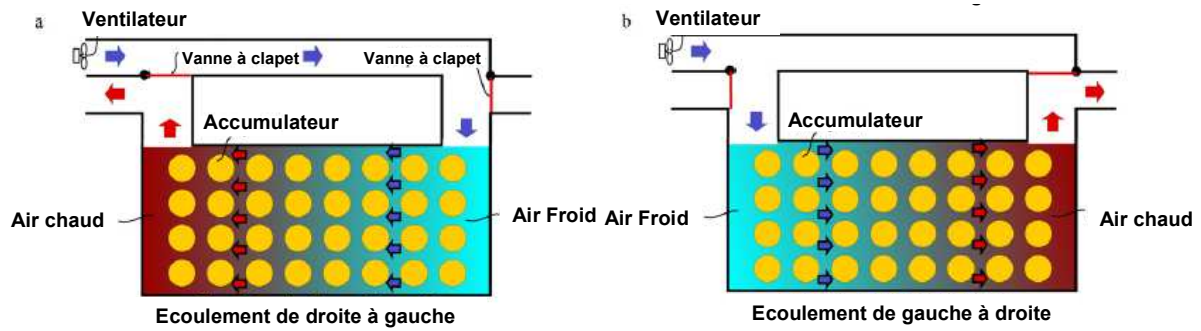


Figure I.46: Schéma d'une batterie utilisant un management thermique à écoulement d'air réciproque: (a) l'écoulement est de droite à gauche, (b) l'écoulement est de gauche à droite [62]

Les auteurs ont utilisé les expressions du nombre de Nusselt proposées par Zukauskas et Ulinskas pour modéliser la convection autour d'une rangée de huit accumulateurs (nombre de Nusselt pour une rangée de tubes alignés). Afin de pouvoir considérer le régime quasi-permanent, les auteurs choisissent une sollicitation à SOC neutre ($SOC > 70\%$, avec des impulsions successives de charge et décharge à $7C$, pour une période de 150s). En premier lieu, les auteurs s'intéressent aux résultats obtenus avec une période de réciprocity de l'écoulement de $\tau = 1200$ s :

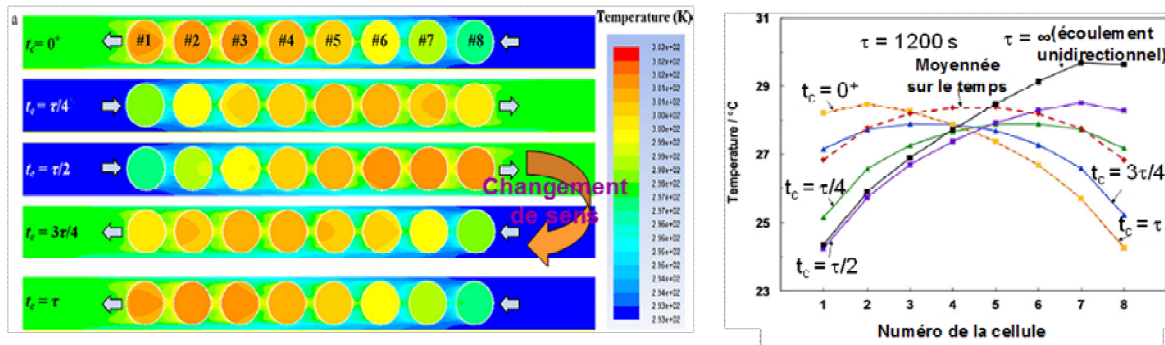


Figure I.47: Evolution (a) de la température de l'écoulement, (b) de la température des accumulateurs [62]

L'écoulement ne met que quelques millisecondes à s'établir après le changement de sens. A la fin de la demi-période, la température des deux accumulateurs en sortie (respectivement n° 1 et 2 pour $t_c = 0^+$, et n° 7 et 8 pour $t_c = \tau/2$, sur la Figure I.47 (a)). La Figure I.47 (b) montre que la température des accumulateurs centraux varie moins que celles des éléments sur l'extérieur. Le graphique montre aussi que l'écoulement réciproque permet d'obtenir une température maximale dans le module (moyenne sur le temps, et variation temporelle) inférieure au cas où l'écoulement est à sens unique (courbe noire). La courbe moyennée montre qu'une augmentation de seulement $1,5^\circ C$ est obtenue avec l'écoulement réciproque entre les accumulateurs extérieur et centraux, alors que l'écart de température maximal vaut $5,5^\circ C$ pour l'écoulement à sens unique.

Mahamud et Park [62] ont ensuite étudié l'effet de la durée de la période de réciprocity de l'écoulement ($\tau = \infty$, $\tau = 1200$ s, $\tau = 120$ s). Pour une période infinie, le profil de sollicitation choisi alternant des impulsions de charge et de décharge permet d'atteindre un régime quasi-permanent au bout d'environ 5000 s. D'autre part, lorsque l'écoulement est à sens unique, l'accumulateur présentant la température la plus élevée est le septième et non le huitième, car en aval de ce dernier, la recirculation de l'écoulement est plus grande et il échange donc plus. Les auteurs précisent que le modèle thermique avec les données de la littérature qu'ils ont comparé au modèle CFD prédit que l'accumulateur le plus chaud est bien le dernier car il prédit le transfert de chaleur moyen, et non le

transfert de chaleur local. Dans les cas où l'écoulement change de sens, les accumulateurs à l'extérieur subissent un plus grand changement de température comparativement aux autres à chaque demi-période, et ce saut de température diminue lorsque la durée de la période de réciprocity diminue. Lorsque la période de réciprocity est courte, la température des accumulateurs centraux est toujours supérieure à la température des accumulateurs en périphérie car le changement rapide du sens de l'écoulement a tendance à créer une accumulation de chaleur au milieu du module, ce qui n'est pas favorable à une bonne uniformité du champ de température dans le module.

Une étude sur l'effet de l'espacement des accumulateurs a également été menée. Il est observé que lorsque l'espacement transverse diminue (jusqu'à un espacement presque nul entre les accumulateurs), la température de la cellule diminue, car le coefficient d'échange est augmenté ainsi que la perte de charge. Lorsque l'espacement longitudinal s'accroît, la température diminue également en raison de la formation de gros tourbillons qui augmentent la perte de charge. Il y a donc compétition entre la diminution de la température des accumulateurs et la perte de charge générée au sein du module, avec l'existence probable d'un optimum.

V.3. Gestion thermique par voie passive

A l'heure actuelle, les véhicules électriques ne présentent pas encore une très grande autonomie, c'est pourquoi il s'avère également très pertinent de s'intéresser à des systèmes de gestion thermiques passifs, tels que l'évacuation de la chaleur par conduction, ou encore l'utilisation de matériaux à changement de phase.

Cosley et Garcia [90], ont comparé différents systèmes de gestion thermique pour les batteries au plomb à régulation par soupape utilisées dans les réseaux téléphoniques. Ils proposent le Tableau I-5 comparant les différents systèmes suivant les critères de facilité d'utilisation et de mise en œuvre, l'efficacité de refroidissement, l'uniformité du refroidissement, la facilité de maintenance, la durée de vie du système, la durée de vie de la batterie, et le coût du système. Ce tableau a été repris et mis à jour plus récemment par [91].

	Convection Forcée	Matériau à changement de phase	Thermo-syphon	Thermo-électrique	Air climatisé	Plaques conductrices de chaleur	Caloduc	Liquide	Réf.
Facilité d'utilisation	Facile	Facile	Difficile	Modérée	Modérée	Modérée			
	Facile	Facile		Modérée		Modérée	Modérée	Difficile	[90]
Facilité d'intégration	Facile	Modérée	Difficile	Modérée	Modérée	Modérée			[91]
	Facile	Facile		Modérée		Modérée	Modérée	Difficile	[90]
Efficacité	Faible	Elevée		Faible		Moyenne	Elevée	Elevée	[91]
Distribution de la température	Hétérogène	Hétérogène	Modérée	Modérée	Modérée	Uniforme			[90]
	Hétérogène	Uniforme	Modérée	Modérée	Modérée	Modérée	Modérée	Uniforme	[91]
Diminution de la température	Faible	Elevée		Modérée		Modérée	Forte	Forte	[91]
Facilité de maintenance	Facile	Modérée	Difficile	Modérée	Modérée	Modérée			[90]
	Facile	Facile		Difficile		Modérée	Modérée	Difficile	[91]
Durée de vie du système	≥ 20 ans	≥ 20 ans	≥ 20 ans	1-3 ans	3-5 ans	20 ans			[90]
	≥ 20 ans	≥ 20 ans		1-3 ans		≥ 20 ans	≥ 20 ans	3-5 ans	[91]
Durée de vie de la batterie (au plomb à soupape de régulation)	1-3 ans	5-10 ans	10 ans	10 ans	10-20 ans	20 ans			[90]
Coût à l'achat	Faible	Elevé	Elevé	Elevé	Modéré	Modéré			[90]
	Faible	Modéré		Elevé		Elevé	Elevé	Elevé	[91]
Coût annuel	Faible	Faible	Modéré	Modéré à élevé	Modéré à élevé	Modéré			[90]
	Faible	Faible		Elevé		Modéré	Modéré	Elevé	[91]

Tableau I-5: Analyse de compromis entre différents systèmes de management thermique

Le système présentant le meilleur compromis selon [90] est celui constitué de plaques froides puisqu'il allie une bonne uniformité du refroidissement qui est primordiale pour la durée de vie de la batterie dans son ensemble, ainsi qu'une utilisation et une mise en œuvre aisées. Ces plaques froides doivent être en contact direct avec l'accumulateur sur une de ses faces. Afin de pallier aux différents problèmes thermiques liés au climat environnant la batterie, Cosley et Garcia proposent une amélioration du système pour que la batterie soit réchauffée en période hivernale :

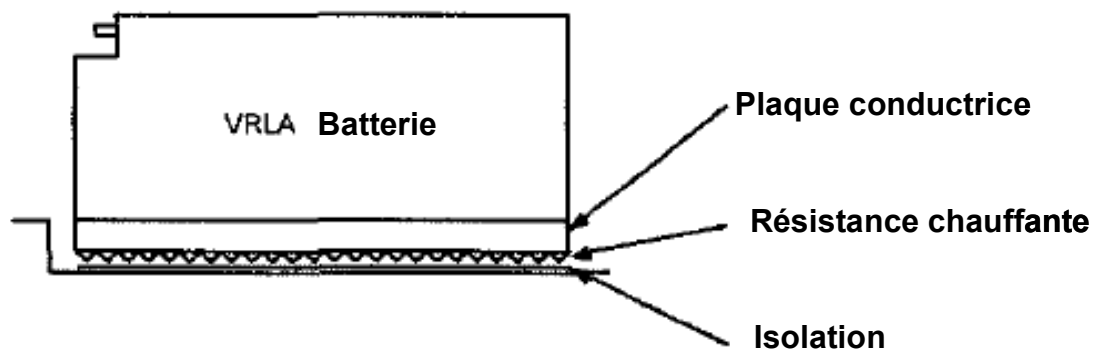


Figure I.48: conception du compartiment de la batterie [90]

L'isolant ajouté sur le système de la Figure I.48 permet de limiter les pertes aussi bien pour le chauffage que pour le refroidissement. La puissance nécessaire au chauffage de la batterie est plus de deux fois plus grande que celle nécessaire au refroidissement. Bien que ce système de management thermique soit assez performant, il ne permet de maintenir la température de la batterie

que dans une fourchette de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ au lieu des $\pm 2^{\circ}\text{C}$ espérés. L'inconvénient majeur d'un tel système semble être son encombrement dans le cadre d'une application embarquée sur un véhicule.

C'est entre autre pourquoi Rao et Wang [91], ont tendance à privilégier l'utilisation d'un matériau à changement de phase (MCP), qui permet non seulement de dissiper la chaleur, mais aussi d'améliorer le chauffage dans un environnement froid. Les matériaux à changement d'état solide-liquide présentent tout de même certains défauts, comme une conductivité thermique faible, et une augmentation de volume lors de la fusion. Ce second point implique la nécessité d'un contenant surdimensionné par rapport au MCP à l'état solide, et donc un encombrement supplémentaire. Ce contenant doit également être assez solide pour qu'il supporte, les contraintes mécaniques lors des changements de volumes successifs.

Les chercheurs du l'Institut de Technologie de l'Illinois (Etats-Unis) ont étudié très largement l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) pour l'application à la batterie Li-ion depuis le début des années 2000, et en améliorant sans cesse ces performances [92], [93], [94], [95].

Le principal inconvénient soulevé par les auteurs d'un tel système de gestion thermique réside dans la faible conductivité thermique du MCP qu'ils utilisent (résine de paraffine). En effet, le matériau à changement de phase peut emmagasiner une partie de la chaleur dégagée par les accumulateurs, mais il devient difficile d'évacuer cette puissance du MCP. Les auteurs cherchent donc continuellement à améliorer cette propriété thermique en utilisant une matrice de carbone dans laquelle est insérée la résine de paraffine. Le matériau composite ainsi obtenu présente une conductivité thermique raisonnable ($16,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) qui permet en plus d'emmagasiner de la chaleur, d'évacuer le surplus par la structure de carbone. Les performances expérimentales ainsi obtenues semblent prometteuses [93]:

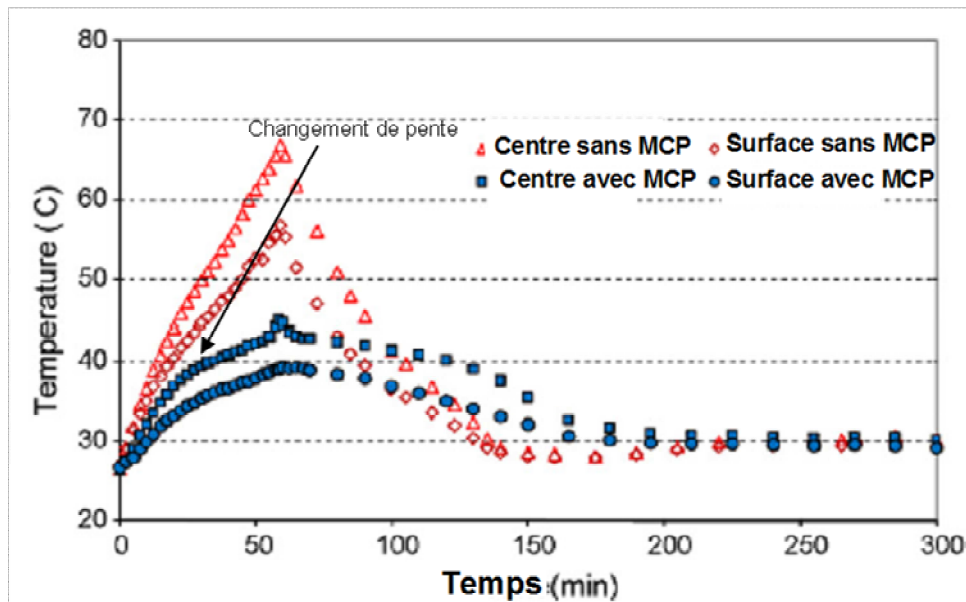


Figure I.49: Effet du MCP sur la réponse thermique d'un pack 8S2P [93]

La gamme de température du changement de phase se situe entre 42 et 45°C . C'est d'ailleurs à ce niveau que la pente de la température mesurée au centre du module change. Avec le MCP, l'augmentation de température du module est nettement moindre que sans MCP, et un écart de 4°C est mesuré entre le centre et le bord du module, contre 10°C sans MCP lors d'une décharge à 1C . De plus, avec le MCP, le pack ne dépasse jamais 45°C , température qui peut commencer à être

néfaste pour les accumulateurs sur le long terme. La Figure I.49 montre cependant un ralentissement au niveau du refroidissement du pack en présence de MCP : la pente des courbes est plus faible d'une part, et l'équilibre thermique est atteint à 200 min, contre 140 min sans MCP. Sur une unique décharge, cela n'est pas un inconvénient majeur, cependant lors de charges et décharges successives, cela peut commencer à s'avérer plus contraignant.

Sur le long terme, la performance du module est également améliorée. La capacité du module diminue nettement plus vite sur le long terme sans le matériau à changement de phase (Figure I.50):

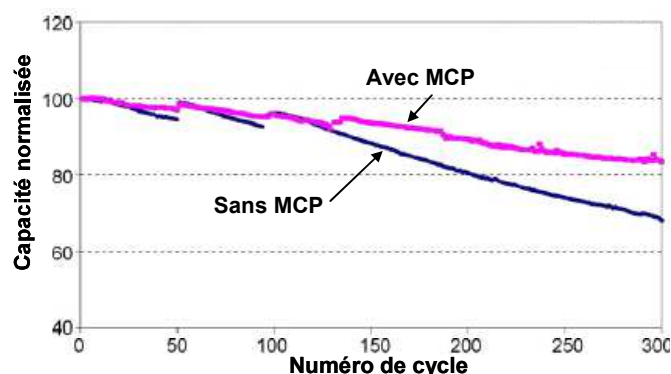


Figure I.50: Perte de capacité d'un pack 4S4P avec et sans MCP [93]

Pour des sollicitations plus éprouvantes pour le pack (2,08C), avec un MCP différent (gamme de température de fusion comprise entre 52 et 55°C), le pack est toujours plus performant qu'un pack sans MCP (Figure I.51).

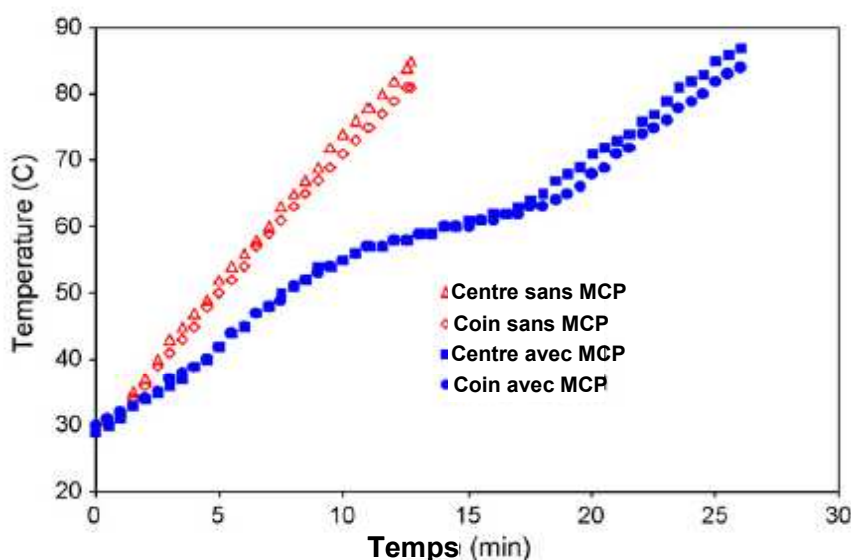


Figure I.51: Evolution de la température dans le module avec et sans MCP pendant une décharge à 2,08C et 30°C [93]

La rupture de pente caractéristique du changement de phase du MCP est particulièrement visible sur la Figure I.51. Le MCP offre la possibilité au pack de se décharger de 90% par rapport à sa capacité nominale, tandis que le test sans MCP n'a permis de ne décharger le module que de 50% puisque la température critique d'utilisation de 85°C est trop vite atteinte et que l'essai est interrompu pour des raisons de sécurité.

L'utilisation d'un matériau à changement de phase semble donc intéressante du point de vue de l'uniformité de la température obtenue dans le module, qui améliore considérablement sa durée de vie, et son efficacité.

La même équipe a présenté des simulations comparant le management thermique avec un MCP et de l'air en convection naturelle dans des cas de situations extrêmes telles que l'emballement thermique d'un accumulateur, et sa propagation à ses voisins dans le module [94]:

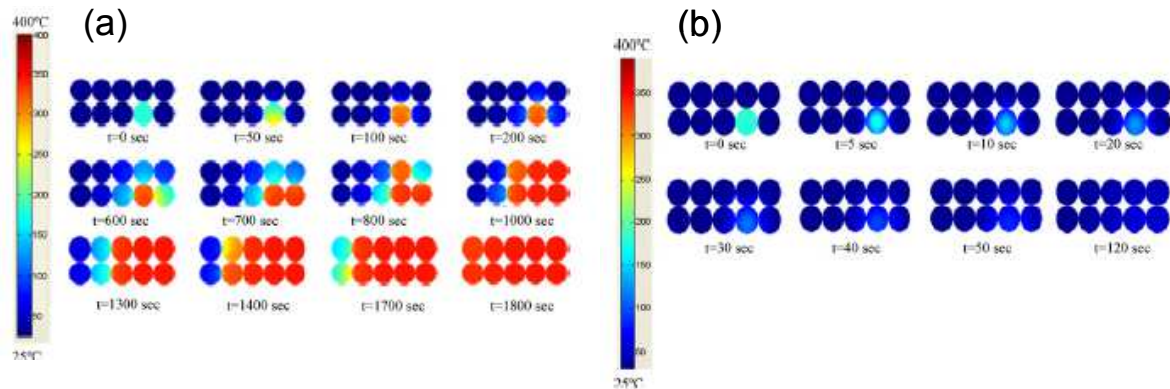


Figure I.52: Propagation d'un emballement thermique à partir d'un élément: (a) sans MCP, (b) avec MCP [94]

La Figure I.52 présente deux cas d'emballement thermique : dans le premier cas, Figure I.52 (a), le module est refroidi par convection avec un coefficient d'échange de $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, et dans le second cas, Figure I.52 (b), un MCP est utilisé. Dans le premier cas, la chaleur se propage prioritairement aux accumulateurs qui ont le plus petit nombre de voisins et de façon significative dès que la durée de l'emballement dépasse 10 min. Dans le second cas, l'emballement est complètement inhibé en 2 min. En réalité, il s'agit de modélisation, et bien que le système avec le matériau à changement de phase permette l'évacuation de la quantité de chaleur, cela ne signifie pas pour autant que la réaction d'emballement ne se déroule pas dans la cellule concernée.

Le matériau à changement de phase semble répondre à un grand nombre de questions concernant le management thermique des batteries Li-ion. Cependant il est probable qu'il soit un handicap dans le cas où l'utilisateur désire démarrer son véhicule à froid en hiver, en raison de sa faible conductivité thermique, qui rend plus difficile un échauffement en périphérie du module.

Des solutions très intéressantes commencent à émerger dans le cadre du management thermique des batteries Li-ion. Cependant, aucune d'entre elles ne semble répondre à tous les problèmes que la gestion thermique impose. Il sera donc probablement nécessaire de coupler ces différentes solutions pour obtenir le résultat escompté. Une des clés de ce management thermique peut également se trouver dans un nouveau design de l'accumulateur Li-ion en lui-même. Certaines propositions plus ou moins pertinentes sont proposées par Sievers *et al.* [88].

VI. Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence le choix des batteries Li-ion par les constructeurs automobiles pour la traction des véhicules électriques.

La diversité des matériaux d'électrodes (carbone dur ou graphite à l'électrode négative, et LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et LiFePO_4 entre autres à l'électrode positive) utilisés pour la fabrication des systèmes de stockage électrochimiques de la famille Li-ion a été suggérée implicitement dans cette étude. Chacun de ces matériaux présente des caractéristiques propres le dédiant à une application spécifique (systèmes électroniques portatifs, traction de véhicule, etc.).

En sollicitation, deux sources de chaleur principales sont généralement retenues pour modéliser le comportement thermique d'un accumulateur Li-ion. Le caractère chimique des éléments Li-ion est fortement impacté par la sollicitation électrique qui leur est appliquée d'une part, mais aussi par la température qui fait varier leurs propriétés physico-chimiques d'autre part. Leur comportement thermique peut être ainsi modifié.

La prédiction du comportement thermique d'un accumulateur Li-ion ne peut être réalisée qu'à partir du couplage entre un modèle électrochimique assez complexe et un modèle thermique. La relation intrinsèque entre ces deux types de phénomène ne permet pas la réalisation d'un modèle thermique purement prédictif, sans la nécessité de caractériser expérimentalement l'accumulateur.

Lors de la mise en module, ou en pack d'accumulateurs Li-ion, pour des applications nécessitant des puissances élevées, comme la traction d'un véhicule, le niveau de température atteint peut être relativement haut comparativement à la gamme d'utilisation préconisée par les constructeurs (entre -20°C et 60°C), au-delà de laquelle des risques mettant en jeu la sécurité peuvent survenir. Cette gamme de température est définie à partir des limitations physico-chimiques induites à basse et à haute température. Ce paramètre reste un critère indispensable à contrôler pour améliorer les performances de la batterie Li-ion, mais aussi la sécurité, indispensable à son utilisation et au développement des technologies qui en dépendent.

Dans ce but, des systèmes de management thermique, aussi variés qu'une ventilation, qu'un circuit de refroidissement liquide, ou que l'intégration d'une paraffine changeant de phase à une température donnée, sont parfois intégrés dans les modules ou les packs de batterie Li-ion.

La diversité des matériaux utilisés pour fabriquer les batteries Li-ion, l'application pour laquelle un type d'accumulateur est destiné, la pluralité des disciplines scientifiques que ces systèmes de stockage d'énergie font intervenir, et la multiplicité des protocoles expérimentaux utilisés pour les caractériser, rendent la comparaison de ces éléments, et des méthodes proposées dans la littérature, compliquées.

A partir des informations obtenues dans ce chapitre concernant la modélisation thermique des éléments Li-ion, des modèles simplifiés ont été développés. Ils font l'objet du chapitre suivant. Ces modèles sont comparés à des résultats expérimentaux mesurés sur un accumulateur LiFePO_4 /Graphite cylindrique d'une part, et d'un second, de chimie LiMn_2O_4 /Graphite, et de géométrie prismatique d'autre part.

CHAPITRE II. MODÉLISATION THERMIQUE DE DÉCHARGES GALVANOSTATIQUES D'ACCUMULATEURS LI-ION

L'étude bibliographique proposée dans le chapitre précédent a montré la nécessité de connaître le comportement thermique d'un élément Li-ion pour des applications de traction.

La prédiction de la température d'un élément Li-ion est basée sur le développement d'un modèle thermique global. Pour que le modèle soit représentatif du système simulé, d'une part, et des conditions expérimentales dans lesquelles il a été testé d'autre part, un certain nombre de données d'entrée est nécessaire.

Ce chapitre a pour objectif la modélisation thermique de deux accumulateurs Li-ion du commerce, dont les matériaux constitutifs des électrodes, et les géométries sont différents. Chacun de ces éléments Li-ion, a fait l'objet d'une caractérisation spécifique dans le but de connaître ses propriétés thermiques, d'une part et l'estimation des sources de chaleur d'autre part.

Les résultats de simulations obtenus sont confrontés aux mesures de température réalisées sur ces éléments lors de décharges galvanostatiques à différents niveaux de sollicitation.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est dédiée à la modélisation thermique d'un accumulateur cylindrique $\text{LiFePO}_4/\text{Graphite}$. La seconde concerne un élément prismatique $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$.

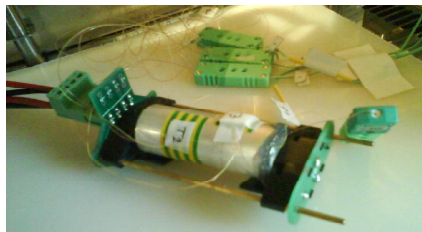
I. Modélisation thermique d'accumulateurs cylindriques

Des mesures expérimentales ont été réalisées sur un accumulateur LFP cylindrique 26650 du commerce. Ces mesures servent de référence pour la modélisation thermique de cet accumulateur. Cet accumulateur est composé d'une électrode en graphite, d'une électrode de LiFePO_4 (LFP). Il dispose d'une capacité C de 2,3 Ah (c'est-à-dire qu'il peut être déchargé théoriquement avec un courant constant de 2,3 A pendant une heure) et d'une tension nominale de 3,3 V. L'objectif de cette partie consiste au développement d'un modèle thermique permettant de simuler la température de cet accumulateur dans des conditions représentatives des mesures expérimentales.

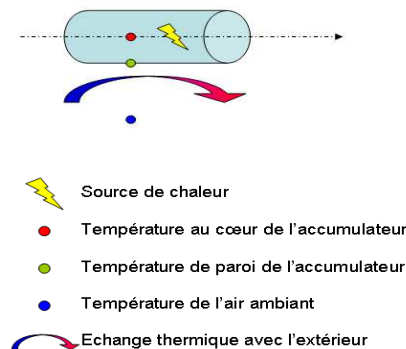
I.1. Conditions expérimentales

L'accumulateur LFP cylindrique a été instrumenté avec différentes sondes thermocouples dans le but de connaître la température à cœur et en paroi. Un troisième capteur de température enregistre la température de l'air ambiant lors des essais. La Figure II.1a) illustre le dispositif expérimental :

a) Photographie du dispositif expérimental



b) Schéma de principe du modèle thermique



c) Données d'entrée pour la modélisation

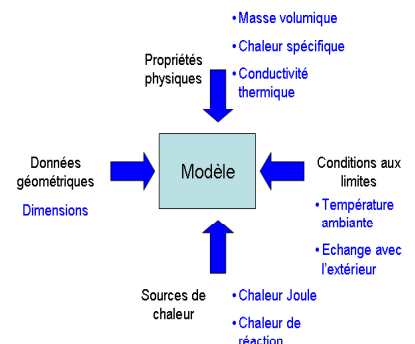


Figure II.1 : Conditions expérimentales et principe de la modélisation thermique de l'accumulateur

L'expérience consiste à réaliser des décharges à courant constant, dites galvanostatiques, de l'accumulateur pour différents régimes de sollicitation. Il s'agit de valeurs de courant équivalents à des multiples de la capacité nominale de l'accumulateur, notées xC . Lorsque l'élément est sollicité, il génère de la chaleur qui fait varier sa température. Le modèle a pour but de simuler numériquement le comportement que suit l'évolution de la température au cours du temps. Sur la Figure II.1b), la chaleur générée par l'accumulateur dépend de la sollicitation électrique appliquée lors des essais. Les courants de sollicitation, les durées théoriques des décharges associées, ainsi que leurs durées réelles sont fournis dans le tableau II-1 :

Sollicitation (xC)	Courant (A)	Durée théorique de la décharge galvanostatique	Durée réelle de la décharge galvanostatique (s)
0,5C	1,15	7200 s (2 h)	6321
1C	2,30	3600 s (1 h)	3161
2C	4,60	1800 s (30 min)	1580
3C	6,90	1200 s (20 min)	1054

tableau II-1 : Sollicitations expérimentales

L'accumulateur est sollicité à l'aide d'un cycleur de batterie (Arbin), qui dispose de voies d'acquisition pour le courant et la tension, mais aussi pour les trois thermocouples permettant de mesurer la température en différentes localisations. Les tests ont été réalisés au DTS/LSE (Département des Technologies Solaires/Laboratoire de Stockage d'Electricité) du CEA.

L'instrumentation à cœur de l'élément l'a détérioré, en produisant l'évaporation du solvant de l'électrolyte. Le constructeur annonce une durée de vie supérieure à 1000 cycles pour ce produit, qui n'a pas pu être atteinte ici (sans que le nombre exact de cycles ne soit pas connu). Onda *et al.* [41], et Inui *et al.* [84], expliquent que l'ouverture de l'étui hermétique d'un accumulateur Li-ion engendre une forte dégradation de celui-ci. En effet, le solvant de la solution électrolytique, la plupart du temps organique, est très volatil et s'évapore donc rapidement. La détérioration de l'accumulateur résultant de son instrumentation à cœur a également eu des conséquences sur les mesures de température. La différence de température entre le cœur et la paroi de l'accumulateur a été amplifiée, laissant supposer que sa conductivité thermique radiale a été fortement affectée (la conductivité thermique estimée pour simuler correctement l'écart de température mesuré expérimentalement est environ cinq fois plus faible que celle fournie par [61] pour un accumulateur LFP/Graphite). L'évaporation de l'électrolyte a certainement augmenté la résistance thermique de contact entre les différentes couches de matériaux constituant l'enroulement de l'accumulateur. Une revue de la littérature concernant l'écart de température entre le cœur et la paroi dans un accumulateur Li-ion a permis d'appuyer cette hypothèse.

Onda *et al.* [40] ont mesuré la température à cœur et en paroi dans un accumulateur Li-ion de type Sony-US18650G3, 1800 mAh, LiCoO₂/C lors d'une décharge galvanostatique à 3C. L'écart de température, mesuré à la fin de la décharge, est de 1,9°C. Plusieurs modèles thermiques issus de la littérature décrivent une faible différence de température entre le cœur et la paroi de l'accumulateur si celui-ci est soumis à la seule convection naturelle (Tableau II-2) :

Géométrie	Coefficient d'échange convectif (W/(m ² K))	Sollicitation et Capacité de l'accumulateur	Différence de température entre le cœur et la paroi (°C)	Référence
Cylindrique	5 à 30	1C, 100 Ah	2 à 4	[39]
Cylindrique	6,5 à 13	3C, 1,8 Ah	1,6	[40]
Prismatique	$h = C \left(\frac{\Delta T}{L} \right)^n$ C et n sont des constantes. h est calculé pour un écoulement laminaire le long d'une surface verticale	1C, 4,8 Ah	Inférieur à 1	[96]
Cylindrique	7,17	1C, 1,5 Ah	Inférieur à 1	[12]

Tableau II-2 : Exemples d'écarts de température entre le cœur et la paroi de l'accumulateur, obtenus numériquement en fin de décharge galvanostatique, issus de la littérature

En convection naturelle, les données de la littérature recueillies dans le Tableau II-2 n'affichent jamais un écart de température maximal aussi conséquent que celui mesuré dans la présente étude (1,8°C à 1C, et 4,6°C à 3C).

II. Modélisation de l'accumulateur LFP cylindrique

Afin d'obtenir un modèle thermique fiable, il est nécessaire de connaître un certain nombre d'informations concernant l'accumulateur et les conditions expérimentales des essais. C'est pourquoi la modélisation commence généralement par répertorier les données d'entrée du modèle, qui sont en quelque sorte la traduction mathématique des conditions expérimentales. La seconde étape consiste à discrétiser les équations utilisées dans le modèle, de manière à passer d'une forme analytique à un modèle numérique pour décrire le problème posé.

II.1. Données d'entrée du modèle

Comme décrit par la Figure II.1c), les données d'entrée du modèle sont de quatre types, et sont présentées dans cette partie.

II.1.1. Données géométriques

Les données géométriques de l'accumulateur LFP cylindrique, sont fournies par le constructeur. Généralement, les fabricants d'accumulateurs cylindriques nomment leurs produits en fonction de leurs dimensions. Ainsi, l'accumulateur d'intérêt ici est un cylindre de 26 mm de diamètre et 65 mm de hauteur, pour ses dimensions extérieures. La zone active de l'accumulateur est l'enroulement des matériaux constituant la cellule électrochimique. Cette spirale a un diamètre légèrement plus faible que celui de l'étui qui vaut précisément 25,85 mm.

II.1.2. Propriétés physiques

Les propriétés physiques nécessaires à la réalisation d'un modèle thermique sont :

- la masse volumique des matériaux constituant l'accumulateur ;
- leurs capacités calorifiques ;
- leurs conductivités thermiques.

Lorsque l'objet à modéliser est constitué de plusieurs matériaux, comme c'est le cas pour un accumulateur Li-ion, il est possible d'utiliser des propriétés thermiques équivalentes représentatives de son comportement global. Cette méthode permet de diminuer le nombre de paramètres d'entrée du modèle d'une part, et surtout de simplifier sa géométrie d'autre part. En effet, l'emploi de propriétés thermiques équivalentes pour l'accumulateur cylindrique, permet de s'affranchir de l'enroulement des matériaux, et donc de remplacer une spirale avec des matériaux différents par un cylindre dont les propriétés physiques sont relativement homogènes (ce n'est pas le cas de la conductivité thermique globale qui présente une anisotropie).

a) Détermination de la masse volumique de l'accumulateur LFP cylindrique

La masse volumique de l'accumulateur LFP cylindrique est calculée facilement à partir des données disponibles dans la documentation du constructeur, soient sa masse et ses dimensions. La valeur calculée est de 2047 kg.m^{-3} .

b) Détermination de la capacité calorifique massique de l'accumulateur LFP cylindrique

La capacité calorifique massique de l'élément LFP cylindrique a été mesurée à l'aide d'un banc ARC, disponible au DTS/LSE du CEA. Le banc ARC (Accelerating Rate Calorimeter) permet d'obtenir des informations quantitatives de pression, de température, et de temps sur l'élément situé dans la chambre calorimétrique. Au sein de la chambre calorimétrique l'environnement est adiabatique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de perte ou de gain d'énergie thermique durant l'essai. Cet environnement est obtenu par une compensation des pertes thermiques au moyen de résistances chauffantes situées dans les parois et le couvercle de la chambre calorimétrique. L'échantillon est ainsi maintenu à la même température que l'environnement.

Un échantillon composé d'une feuille chauffante et de huit éléments Li-ion LFP cylindriques est assemblé pour déterminer la capacité calorifique équivalente d'un accumulateur. Après 5 minutes de stabilisation thermique, la valeur moyenne de l'échauffement est utilisée pour déterminer la capacité calorifique de l'accumulateur. La valeur de la capacité calorifique obtenue est égale à $1075 \pm 3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

c) Détermination de la conductivité thermique de l'accumulateur LFP cylindrique

Les accumulateurs Li-ion présentent généralement une conductivité thermique difficile à déterminer en raison de la pluralité des matériaux et de la présence d'électrolyte. Dans la littérature, les modèles proposent souvent d'utiliser une conductivité thermique équivalente dans une direction de l'espace donnée [39]. L'accumulateur Li-ion est fortement anisotrope en ce qui concerne sa conductivité thermique. Typiquement, la conductivité thermique incluse dans le plan des matériaux peut être plusieurs dizaines de fois supérieure à celle orthogonale à ce plan ([61] et [83] entre autres). En effet, le flux de chaleur radial traverse plusieurs matériaux de conductivités thermiques différentes, et entre lesquels le contact mécanique n'est pas parfait, bien que la résistance thermique soit améliorée par la présence de l'électrolyte.

Pour estimer la conductivité thermique de l'accumulateur LFP cylindrique, une manipulation expérimentale a été réalisée. Une cartouche chauffante a été insérée dans le cœur de d'un accumulateur, munie de trois thermocouples disposés sur sa longueur. Trois autres sondes ont été placées sur la face externe du cylindre, en face de chacune des trois premières. L'enroulement instrumenté a ensuite été replacé dans un emballage souple, dans lequel de l'électrolyte a été rajouté, de façon à remplir l'emballage. Une troisième série de thermocouples a été placée sur la paroi externe de l'emballage souple, en face de la série précédente. Un dernier thermocouple permet de mesurer la température ambiante. Un schéma du dispositif est proposé sur la Figure II.2 :

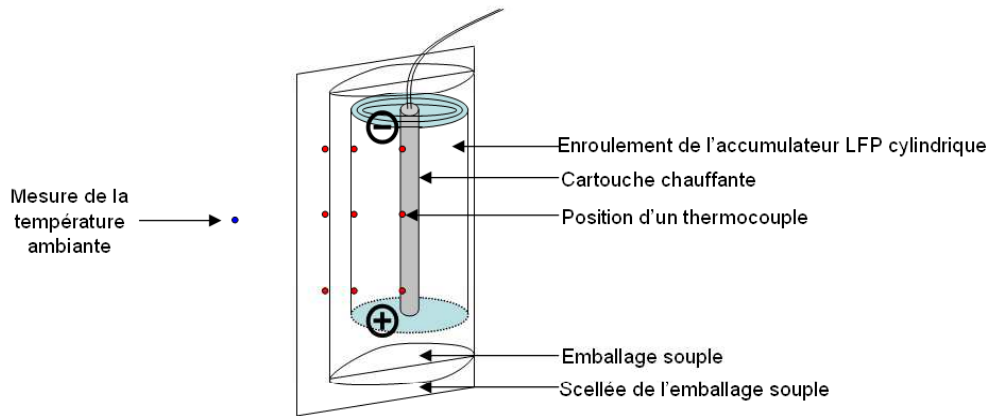


Figure II.2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la conductivité thermique radiale

En appliquant une puissance connue à la cartouche chauffante, et en mesurant la différence de température entre la série de capteurs à cœur et en paroi de l'enroulement (à l'intérieur de l'emballage) une fois le régime permanent atteint, il est possible de déterminer la résistance thermique de l'enroulement. Une fois cette valeur obtenue, une valeur approchée de la conductivité thermique radiale peut être estimée. Il s'agit d'une approximation car la puissance évacuée dans la direction axiale de l'accumulateur n'est pas estimée. Le capteur placé au niveau du cœur du côté de la borne \oplus étant défectueux, deux mesures peuvent être comparées sur les trois prévues (Tableau I-3) :

	Puissance injectée (W)	Ecart moyen de température en régime permanent (°C)	Résistance thermique moyenne (°C.W ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)
borne \ominus	2,14	33,20°C	15,40	0,37
milieu		29,20°C	13,50	0,42

Tableau II-3 : Estimation de la conductivité thermique radiale de l'accumulateur LFP prismatique

La conductivité thermique moyenne vaut donc 0,39 (W.m⁻¹.°C⁻¹). Fleckenstein *et al.* [61], ont utilisé une valeur de 0,40 W.m⁻¹.°C⁻¹ dans leur modèle pour un accumulateur cylindrique LiFePO₄/graphite pour la conductivité radiale. La valeur mesurée semble donc tout à fait raisonnable.

La conductivité thermique axiale a été obtenue à l'aide de la méthode de calcul proposée par Chen *et al.* [83], qui fournit des relations pour le calcul de la conductivité thermique pour des matériaux disposés en série ou en parallèle par rapport au flux thermique (Chapitre I.IV.2.). Il fournit également les valeurs de la conductivité thermique de l'ensemble des matériaux, sauf celle du LiFePO₄, qui a été obtenue à partir de l'article de Gerver *et al.* [97]. Les données géométriques des différents matériaux ont été mesurées suite au démontage (appelé également autopsie par les électrochimistes, car le démontage de l'accumulateur permet des études post mortem) d'un accumulateur LFP cylindrique (Figure II.3 a)). Les valeurs utilisées pour calculer la conductivité thermique axiale de l'accumulateur sont répertoriées dans le tableau de la Figure II.3 b).

a) Enroulement d'un LFP cylindrique



b) Dimensions et conductivités thermiques

Matériaux	Longueur (m)	Largeur (m)	Epaisseur (m)	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
LFP	1,54	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	1,00 [97]
Graphite	1,60	$5,60 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	1,04 [83]
Cuivre	1,60	$5,60 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^2$ [83]
Aluminium	1,54	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^2$ [83]
Séparateur	3,26	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-1}$ [83]

Figure II.3 : Matériaux constitutifs de l'élément LFP cylindrique

La conductivité thermique axiale équivalente qui a pu être calculée vaut $25 \text{ W.m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, soit un rapport de 64 entre les différentes directions (Fleckenstein *et al.* [61] annoncent un rapport de 70).

II.1.3. Sources de chaleur

L'étude bibliographique a montré que deux sources de chaleur principales suffisent à décrire le comportement thermique d'un accumulateur Li-ion en sollicitation. Il s'agit d'une chaleur de type effet Joule, et d'une chaleur de réaction. L'intégration dans le modèle de chacune des deux puissances volumiques est proposée dans cette partie, en commençant par l'effet Joule.

a) Détermination de la puissance volumique liée à l'effet Joule dans l'accumulateur

La chaleur produite par effet Joule provient principalement de la résistance au transfert de charge dans l'accumulateur Li-ion. Elle est traduite par la relation :

$$P_{EJ} = I \cdot (U_{ocv} - U) \quad \text{II.1}$$

Cette puissance peut être décrite comme le produit d'une résistance interne et du courant au carré :

$$P_{EJ} = R_{interne} \cdot I^2 \quad \text{II.2}$$

La résistance interne fournie par le constructeur vaut $10 \text{ m}\Omega$ sous une impulsion de courant de 10 A durant 1 s . L'échauffement moyen de l'accumulateur calculé avec cette résistance est comparé à l'échauffement du cœur et de la paroi de l'accumulateur (expérience du Chapitre II.1.1. page 68) en fonction du courant de sollicitation (Figure II.4) :

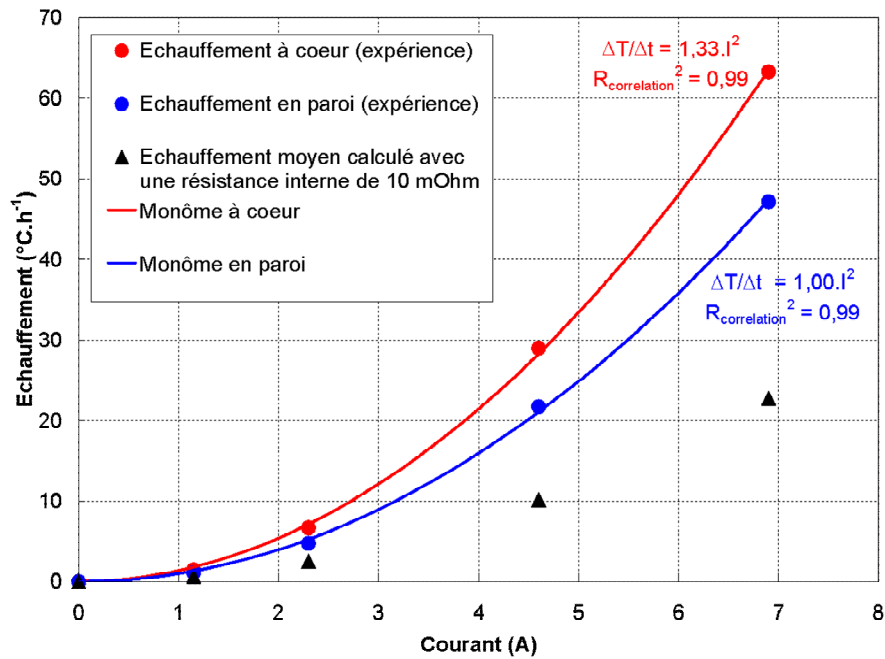


Figure II.4 : Comparaison entre l'échauffement de l'accumulateur mesuré expérimentalement, et l'échauffement de l'accumulateur calculé avec une résistance interne de 10 mΩ

Pour le calcul de l'échauffement (modèle 0D) avec une résistance de 10 mΩ sur le graphique de la Figure II.4, la chaleur de réaction est négligée ainsi que les pertes vers l'extérieur de façon à calculer un résultat en première approximation. Pour les fortes sollicitations, l'effet de la chaleur de réaction est faible comparativement à l'effet Joule, ce qui permet de conclure qu'en ne tenant compte que de cette seconde puissance, la température peut être relativement bien estimée dans ces conditions. Par ailleurs, négliger l'échange thermique avec l'extérieur, revient à surestimer l'échauffement dans le calcul. Or l'échauffement estimé avec une résistance interne de 10 mΩ est très nettement inférieur à celui mesuré expérimentalement. Cet effet est visible dès la sollicitation à 0,5C (1,5°C.h⁻¹ à cœur expérimentalement, contre 0,6°C.h⁻¹ estimé avec une résistance de 10 mΩ), et augmente nettement avec le courant électrique (à 3C 63,3°C.h⁻¹ à cœur expérimentalement, contre 22,8°C.h⁻¹ calculés avec une résistance de 10 mΩ). La résistance fournie par le constructeur est mesurée dans des conditions particulières, et n'est donc pas représentative de la résistance générant l'échauffement de l'accumulateur en décharge galvanostatique. La résistance interne qui provoque l'échauffement de l'accumulateur peut être déterminée à partir des coefficients des deux monômes du graphique de la Figure II.4. Deux valeurs pour la résistance interne de l'accumulateur sont estimées. La valeur calculée à partir des mesures au cœur de l'accumulateur vaut 30 mΩ. En paroi, la résistance interne est estimée à 20 mΩ. De façon à déterminer la valeur de résistance la mieux adaptée pour simuler le comportement thermique de l'accumulateur, un calcul de la température moyenne (modèle 0D) est réalisé pour ces deux valeurs de résistance interne. Le coefficient d'échange thermique variant entre 0 et 10 W.m⁻².°C.⁻¹ permet de simuler l'échange de chaleur avec l'extérieur en convection naturelle. Les courbes sont tracées sur le graphique de la Figure II.5 :

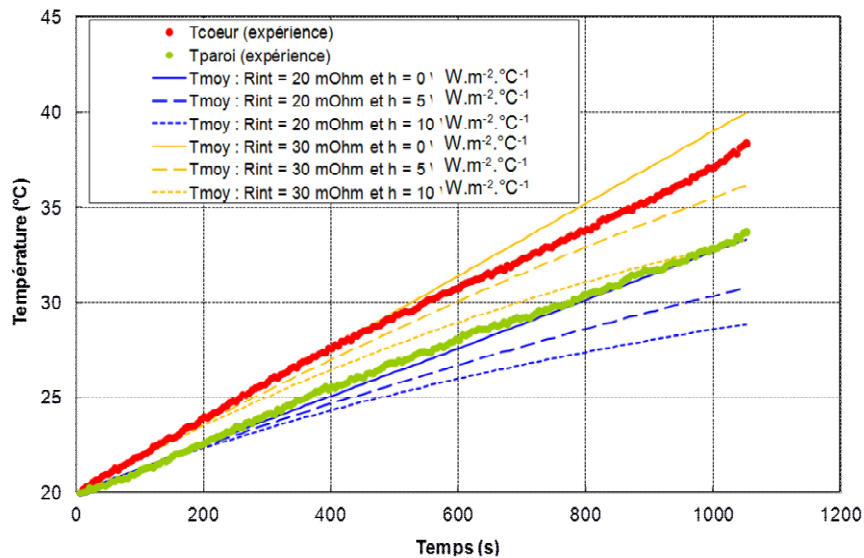


Figure II.5 : Comparaison de la température moyenne estimée avec les deux valeurs de résistance interne calculées, avec différents coefficients d'échange thermique, pour une sollicitation à 3C

Sur le graphique de la Figure II.5, les points représentent les courbes de la température mesurée à cœur (rouges) et en paroi (verts). Les courbes bleues ont été calculées avec la résistance interne de 20 mΩ, et les oranges avec la valeur de 30 mΩ. La courbe en trait plein désigne un comportement adiabatique de l'accumulateur, tandis que les courbes en tirets et en pointillés représentent un refroidissement par convection naturelle, avec des coefficients d'échange thermique respectifs de 5 et 10 W.m⁻².°C⁻¹. Lorsque la résistance interne augmente, la température est nécessairement plus élevée. L'augmentation du coefficient d'échange thermique a tendance à ralentir l'échauffement et diminuer la température finale. Par exemple, avec une résistance de 30 mΩ, la condition adiabatique (coefficient de transfert thermique nul) donne une température finale de 40,0°C, contre 33,2°C lorsque le coefficient d'échange vaut 10 W.m⁻².°C⁻¹. Le graphique met principalement en évidence que la valeur 30 mΩ pour la résistance interne permet de mieux de simuler la température moyenne de l'accumulateur pour les trois valeurs du coefficient d'échange thermique, en particulier pour une décharge à 3C. Par ailleurs, un coefficient d'échange thermique de 5 W.m⁻².°C⁻¹ simule une température moyenne qui reste toujours dans la gamme de température mesurée expérimentalement.

Cette méthode d'estimation de la résistance interne présente cependant une limite. En effet, pour l'estimer, la chaleur de réaction a été négligée. Or cette hypothèse fonctionne relativement bien pour les fortes sollicitations (de type 2C et 3C), pour lesquelles l'effet Joule d'une part, et la courte durée de la sollicitation d'autre part, imposent une évolution de la température relativement linéaire, car le régime permanent n'est pas atteint. Cependant pour les sollicitations plus faibles, où l'effet Joule n'est pas aussi important par rapport à la chaleur de réaction, l'hypothèse n'est plus correcte. Sans oublier que les pertes thermiques vers l'extérieur ont été négligées elles aussi. D'autres raisons, d'ordre électrochimique, empêchent le modèle de simuler correctement le comportement thermique de l'accumulateur pour les faibles sollicitations. Il s'agit de la variation des propriétés physico-chimiques avec la température d'une part (qui sont généralement modélisées à l'aide de lois d'Arrhenius en électrochimie) [35], mais aussi le phénomène de diffusion dans l'électrode LFP d'autre part [98]. C'est pourquoi l'investigation de la résistance interne de l'élément LFP cylindrique a été prolongée par deux campagnes de mesures.

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées pour estimer différentes valeurs de la résistance interne en fonction du régime de sollicitation :

- La méthode 1 : mesure de la résistance de surtension, qui consiste à calculer la résistance interne liée à la différence entre le potentiel en circuit ouvert et le potentiel d'utilisation de l'accumulateur.
- La méthode 2 : mesure directe par impulsions, qui a été réalisée à partir de la mesure de la résistance interne par le cycleur de batterie pour une décharge par impulsions.

Pour la méthode 1, le potentiel en circuit ouvert a été mesuré à l'aide de charges et de décharges galvanostatiques à $C/23$ (en enceinte climatique régulant une température de 20°C , puis de 30°C), qui permettent de minimiser l'écart entre la tension d'utilisation et le potentiel en circuit ouvert. Les tensions de charge et de décharge encadrent le potentiel d'équilibre, et il est possible d'estimer le potentiel d'équilibre en calculant la valeur moyenne des deux tensions à chaque instant [99].

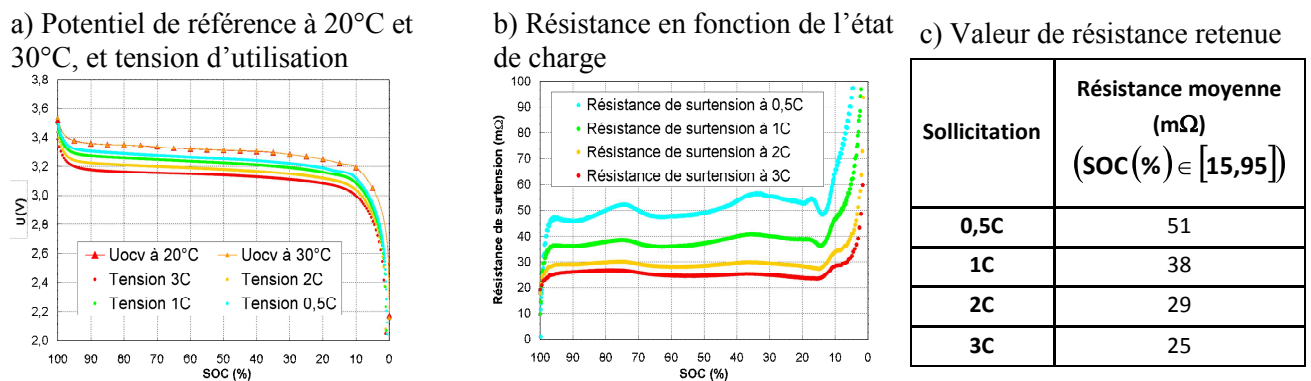


Figure II.6 : Estimation de la résistance de surtension par la méthode 1

La Figure II.6a) présente un graphique sur lequel le potentiel en circuit ouvert est tracé pour des températures de 20°C et de 30°C . L'écart entre les deux courbes est très faible, si bien que sur le graphique, elles semblent superposées. Les résistances internes en fonction de l'état de charge (Figure II.6b)) ont donc été calculées comme le rapport entre la différence du potentiel d'équilibre et du potentiel de sollicitation divisée par le courant imposé à l'élément. Cela implique donc que la résistance de surtension calculée à $3C$ est inférieure à celles mesurées pour des sollicitations à plus bas régime. L'écart de tension étant moindre à $0,5C$, les fluctuations de la résistance en fonction de l'état de charge sont plus marquées. Pour un état de charge supérieur à 95%, la résistance calculée diminue très fortement. Le même effet intervient pour un état de charge inférieur à 15%. Dans ces régions du graphique, les valeurs de la résistance sont difficilement estimables car les potentiels de référence et d'utilisation varient très fortement (la pente de la courbe est presque verticale). C'est pourquoi la valeur moyenne de la résistance a été calculée pour les quatre sollicitations sur une gamme de l'état de charge variant entre 15% et 95% (tableau de la Figure II.6c)).

La résistance de l'accumulateur a également été mesurée directement sur un accumulateur neuf (dont l'étui n'a pas été ouvert) par le cycleur de batterie lors d'impulsions de courant d'une minute suivies d'une période de repos de neuf minutes (méthode 2). La résistance mesurée par le cycleur de batterie pour des impulsions de $0,5C$, de $2C$ et de $3C$ est tracée sur le graphique de la Figure II.7a) :

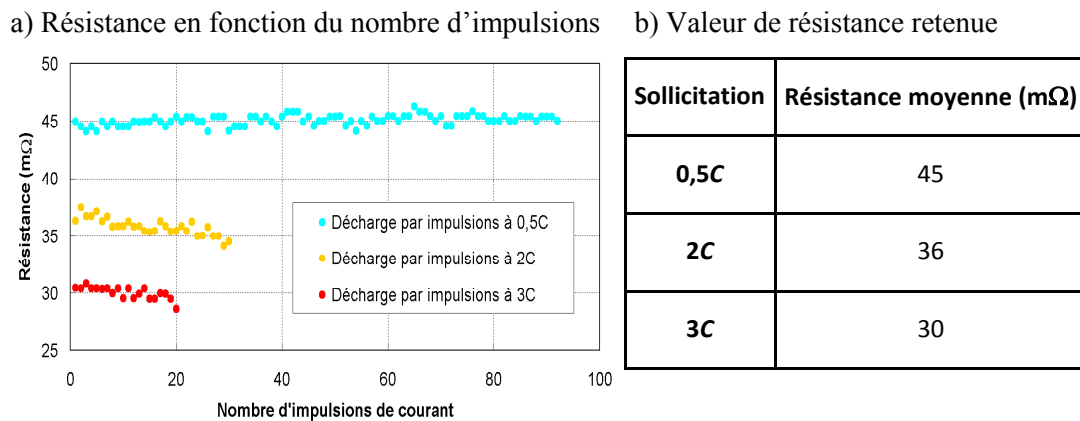


Figure II.7 : Mesure de la résistance interne de l'accumulateur par la méthode 2

La Figure II.7a) présente la variation de la résistance interne mesurée à 0,5C, à 2C, et à 3C, en fonction du nombre d'impulsions de courant imposées à l'accumulateur. La valeur de la résistance interne est relativement constante au cours du temps, en particulier à 0,5C et à 3C. A 2C, la valeur a une certaine tendance à diminuer de 37 à 34 mΩ. Le tableau de la Figure II.7b) répertorie les valeurs moyennes de la résistance interne de l'accumulateur pour les trois régimes de sollicitation. Il est possible de constater qu'à 3C, la valeur de la résistance de 30 mΩ estimée à l'aide du monôme de la température à cœur est retrouvée.

Un écart de 6 mΩ est obtenu à 0,5C entre la détermination de la résistance interne par la méthode 1 et la méthode 2. Pour l'estimation de la résistance à 2C et à 3C, les valeurs obtenues par la méthode 1 sous-estiment les valeurs mesurées par la méthode 2, de 7 et 5 mΩ respectivement. Etant donné que la valeur de la résistance interne obtenue par la méthode 2 à 3C correspond à celle déterminée avec l'échauffement de l'accumulateur, ce sont les valeurs de la résistance estimées par cette méthode qui ont été utilisées dans la modélisation thermique dans un premier temps. Cependant, la méthode 2 ne fournit pas de valeur de la résistance à 1C. La valeur obtenue par la méthode 1 sera utilisée pour cette sollicitation car elle reste dans l'encadrement des valeurs de résistance de la méthode 2 mesurées à 0,5C et à 2C.

b) Détermination de la puissance volumique liée à la chaleur de réaction

Comme décrit dans le chapitre précédent (Chapitre I.II.2.), la seconde source de chaleur nécessaire à la modélisation du comportement thermique d'un accumulateur Li-ion en sollicitation électrique (charge ou décharge), a pour origine la réaction électrochimique d'insertion ou de désinsertion. Cette source de chaleur est la conséquence de la variation d'entropie engendrée par la torsion ou l'étirement des liaisons chimiques lorsque les cations Li^+ entrent ou s'extraient de l'électrode. Dans les accumulateurs, cette variation d'entropie est souvent traduite par la dérivée du potentiel en circuit ouvert de l'accumulateur en fonction de la température [37], et elle dépend des matériaux utilisés. Dans la littérature, plusieurs auteurs fournissent des courbes de variation d'entropie en fonction de l'état de charge (SOC, state of charge) de la batterie. Viswanathan *et al.* [47] proposent différentes allures de courbes pour une variété de matériaux d'électrodes. Cependant, l'idéal, pour une modélisation globale de l'accumulateur, est d'obtenir la courbe de variation d'entropie de l'accumulateur plutôt que les courbes de chacune de ses électrodes. De telles données ont été trouvées dans l'article de Forgez *et al.* [26] pour un accumulateur $\text{LiFePO}_4/\text{Graphite}$ de 2,3 Ah, et elles sont tracées sur la Figure II.8a) :

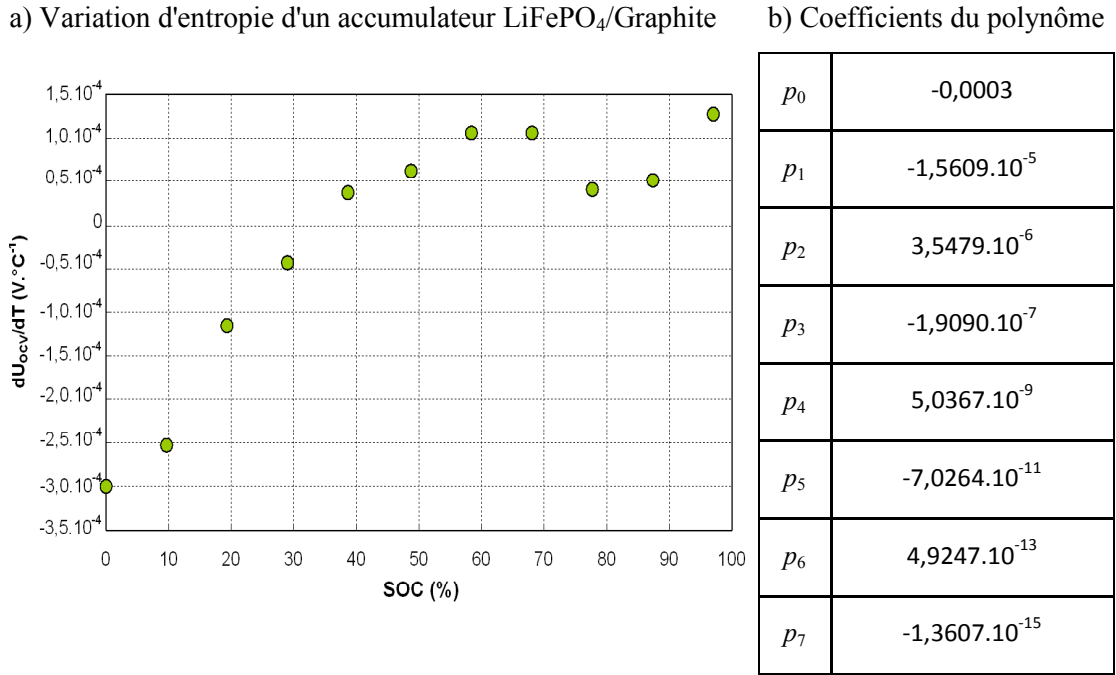


Figure II.8 : a) Variation d'entropie mesurée par Forgez *et al.* [26], et b) coefficients du polynôme utilisé pour calculer la variation d'entropie dans le modèle

De façon à pouvoir utiliser ces données dans le modèle, un polynôme d'ordre 7 a été utilisé. Ce polynôme est décrit par l'équation II.3, et ses coefficients sont fournis dans le tableau de la Figure II.8b) :

$$\frac{\partial U}{\partial T}_{ocv}(SOC) = p_7 \cdot SOC^7 + p_6 \cdot SOC^6 + p_5 \cdot SOC^5 + p_4 \cdot SOC^4 + p_3 \cdot SOC^3 + p_2 \cdot SOC^2 + p_1 \cdot SOC + p_0 \quad \text{II.3}$$

Etant donné que la variation d'entropie est fournie en fonction de l'état de charge, il est donc nécessaire de le calculer au cours du temps. Pour cela, la relation II.4 a été utilisée :

$$SOC = 100 - \frac{100}{C \cdot 3600} \cdot \int I(t) dt \quad \text{II.4}$$

Dans l'équation II.4, C représente la capacité de l'accumulateur et I le courant instantané.

Il est ainsi possible de calculer la puissance générée par la réaction électrochimique dans l'accumulateur :

$$P_{rea}(SOC) = I \cdot T \cdot \frac{\partial U}{\partial T}_{ocv}(SOC) \quad \text{II.5}$$

Les deux puissances calculées, qu'il s'agisse de l'effet Joule ou de la chaleur de réaction, sont ensuite réparties par le volume de l'accumulateur, de façon à simuler une chaleur uniforme.

II.1.4. Conditions aux limites

Une bonne appréhension des conditions aux limites est impérative pour que le calcul soit représentatif des conditions expérimentales.

La géométrie de l'accumulateur LFP cylindrique, l'utilisation de propriétés physiques équivalentes et de sources de chaleur uniformes mettent en évidence l'axisymétrie du problème (par rapport à l'axe de l'accumulateur). La condition de symétrie sur l'axe de l'accumulateur revient à appliquer un flux nul sur cette frontière dans le calcul.

Les essais expérimentaux de référence, sur lesquels est comparée la modélisation, ont été réalisés à l'air libre dans un local d'essais. Pendant les essais, la paroi de l'accumulateur échange donc de la chaleur avec cet environnement. Une loi de refroidissement de Newton est appliquée sur la paroi de l'accumulateur pour simuler cet échange thermique :

$$-\lambda_{\perp \text{ paroi}} \nabla T \Big|_{\text{paroi}} = h \cdot (T - T_{\text{amb}}) \cdot u_{\text{normal à la limite}} \quad \text{II.6}$$

L'équation II.6 est appliquée sur toutes les frontières de l'accumulateur en contact avec l'environnement (Figure II.9). Dans la modélisation bidimensionnelle, cela se traduit par une condition limite sur les mailles représentant la paroi de l'accumulateur. Dans la modélisation monodimensionnelle, cette condition limite est appliquée sur la paroi latérale de l'accumulateur. L'échange thermique avec l'environnement a également lieu sur les extrémités de l'accumulateur. Cette condition a été prise en compte comme un puits de chaleur calculé dans chaque maille. Elle permet de simuler l'effet d'une conductivité thermique axiale infinie. Cette hypothèse est valide dans le sens où la conductivité thermique axiale estimée est 64 fois plus importante que celle radiale mesurée.

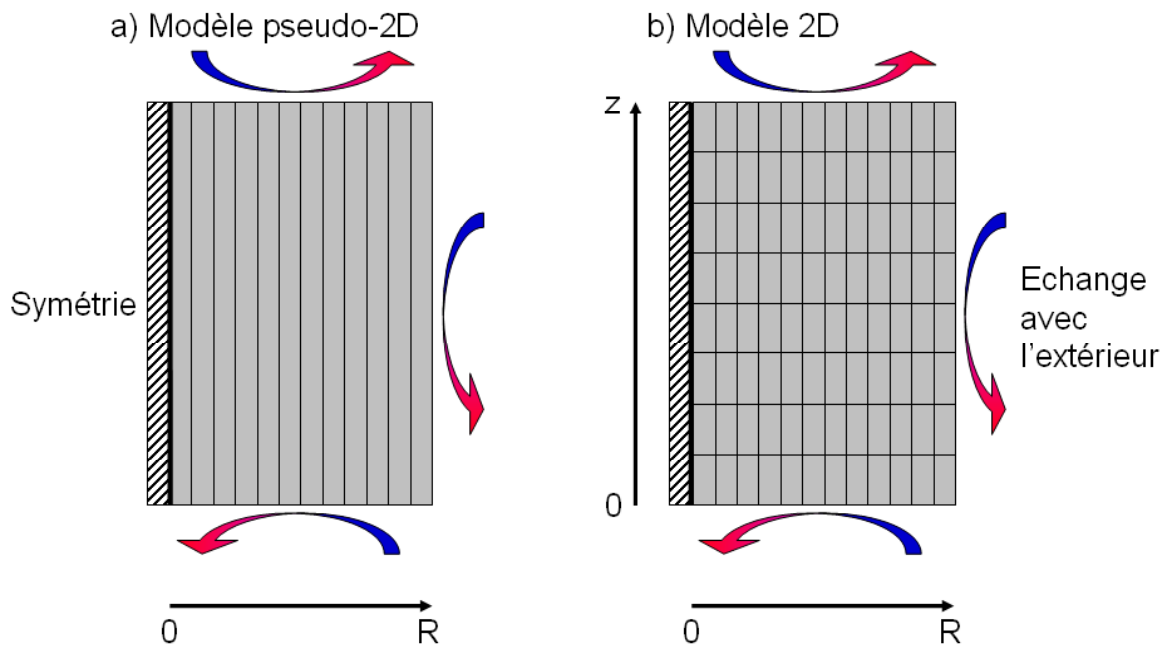


Figure II.9 : Schéma représentant les conditions aux limites et la discrétisation appliquées

II.1.5. Discrétisation du modèle

Pour la géométrie cylindrique deux modèles ont été développés. Le premier est un modèle pseudo-bidimensionnel (pseudo-2D, Figure II.9a)), discrétisé selon le rayon de l'accumulateur, et pour lequel les pertes thermiques sur les extrémités ont été prises en compte, ce qui permet de simuler l'effet d'une conductivité thermique axiale infinie (paragraphe II.1.4.). Ce modèle a été développé avec la méthode des volumes finis selon un schéma temporel explicite. Il fait intervenir un bilan thermique intégré sur le volume de chaque maille. Le second modèle est bidimensionnel (2D, Figure II.9b)). La discrétisation selon le rayon de l'accumulateur est conservée, et la discrétisation selon l'axe du cylindre est ajoutée. Le modèle 2D a été développé en différences finies avec un schéma temporel implicite, et une discrétisation spatiale centrée. Le modèle 2D fait intervenir l'équation de la chaleur. La discrétisation des deux modèles est disponible en annexe (ANNEXE I. page 208).

II.2. *Simulations du comportement thermique de l'accumulateur LFP cylindrique*

Les résultats de la simulation du comportement thermique de l'accumulateur LFP cylindrique sont calculés à l'aide du modèle pseudo-2D. Le nombre de maille est fixé à 20, et le pas de temps à 10 s. Une étude de la sensibilité du modèle au maillage et au pas de temps est proposée en annexe (ANNEXE I. page 208), et est accompagnée d'une comparaison avec le modèle 2D (ANNEXE II. page 213). Le Tableau II-4 récapitule les données d'entrée de chaque cas de simulation :

Sollicitation	Conductivité thermique radiale ($\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)	Masse volumique (kg.m^{-3})	Capacité calorifique massique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Résistance interne ($\text{m}\Omega$)	Température initiale (°C)	Température ambiante (°C)	Coefficient d'échange thermique ($\text{W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$)
0,5C	0,39	2047	1075	45 (méthode 2)	20	20	5
1C				38 (méthode 1)			
2C				36 (méthode 2)			
3C				30 (méthode 2)			

Tableau II-4 : Récapitulatif des paramètres utilisés dans les simulations

La comparaison entre les mesures expérimentales de la température à 0,5C et la température calculée par le modèle pseudo-2D est fournie sur le graphique de la Figure II.10 :

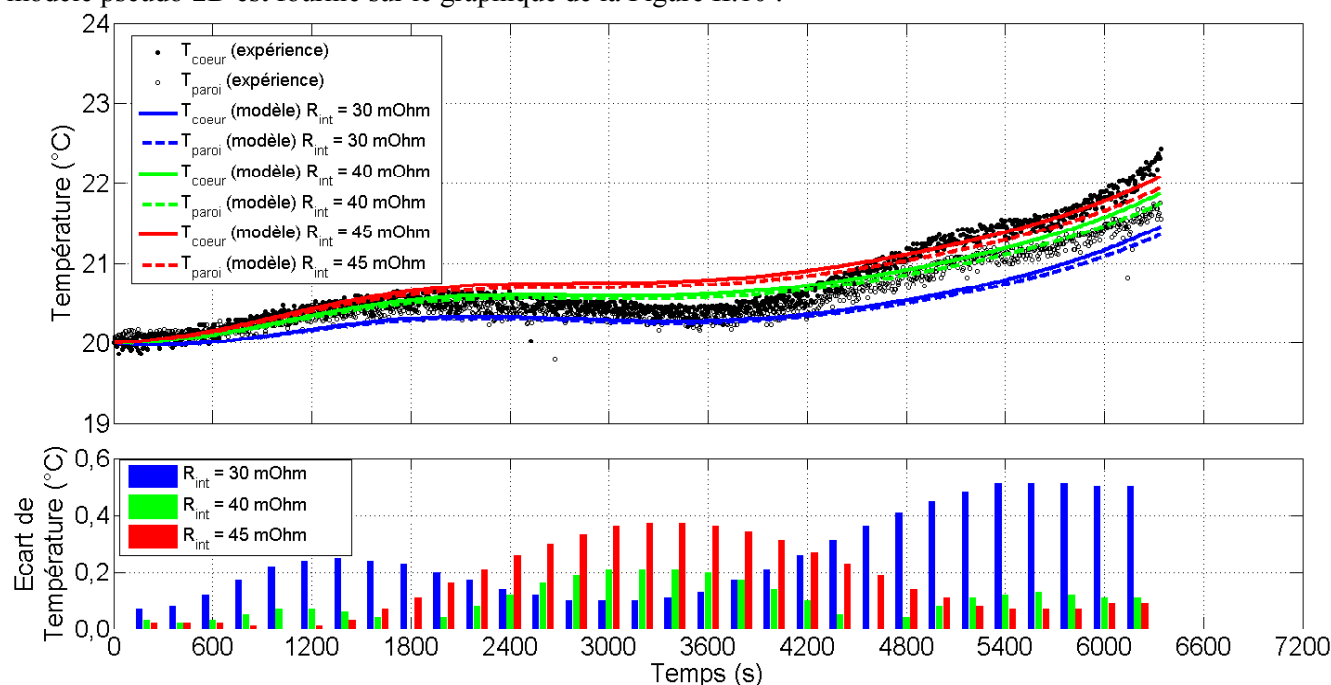


Figure II.10 : Effet de la résistance sur l'écart des résultats expérimentaux et numériques pour une décharge galvanostatique à 0,5C

L'évolution temporelle de la température mesurée expérimentalement à 0,5C (Figure II.10), aussi bien au cœur de l'accumulateur qu'en paroi, est une succession de fluctuations de la température. Du début de la sollicitation jusqu'à 2000 s, la température est relativement uniforme dans l'accumulateur, et elle augmente

d'environ $0,5^{\circ}\text{C}$, avant de diminuer d'approximativement $0,2^{\circ}\text{C}$ aux alentours de 3500 s. Enfin, la température augmente jusqu'à la fin de la décharge, où elle atteint la valeur de $22,4^{\circ}\text{C}$ à cœur et $21,6^{\circ}\text{C}$ en paroi, avec un léger ralentissement de l'échauffement entre 5000 s et 6000 s. Ces fluctuations sont la manifestation de l'effet de la chaleur liée à la réaction électrochimique. Lors de l'insertion ou de la désinsertion des cations Li^{+} dans la structure cristalline des matériaux actifs des électrodes, les liaisons chimiques s'étirent ou fléchissent, localement. Cela modifie l'état cristallin du matériau qui peut passer d'une structure ordonnée à un état amorphe, et vice-versa, ce qui induit une variation d'entropie. C'est pourquoi la réaction peut présenter une succession de comportements exothermiques et endothermiques, qui sont très bien mis en évidence par le graphique de la Figure II.10.

En ce qui concerne la modélisation, plusieurs simulations à $0,5\text{C}$ ont été réalisées en faisant varier la valeur de la résistance interne. Les courbes en trait plein, et les courbes en pointillés représentent respectivement la température calculée à cœur et en paroi. La valeur de $45\text{ m}\Omega$ mesurée expérimentalement engendre un calcul (courbes rouges) qui surestime légèrement les résultats expérimentaux. Ceci est très visible entre 2000 et 4500 s environ. Sur cette gamme l'écart entre la température moyenne de l'accumulateur et la température moyenne de la simulation atteint presque $0,4^{\circ}\text{C}$. Dans cette région, la température calculée ne diminue pas, comme les données expérimentales, mais suit plutôt un plateau, car la surestimation de la résistance interne compense l'effet endothermique de la chaleur de réaction. En outre, le début de la décharge (jusqu'à 2000 s) est très bien simulé avec une résistance de $45\text{ m}\Omega$ puisque l'écart des températures moyennes dépasse à peine $0,1^{\circ}\text{C}$.

La valeur de $45\text{ m}\Omega$ pour la résistance interne de l'accumulateur n'étant pas convenable, la valeur de $30\text{ m}\Omega$ a été testée pour une nouvelle simulation, et permet de fixer la limite la plus basse pour la température calculée à ce régime de sollicitation. En effet, cette valeur a été estimée à 3C et, qu'il s'agisse de la méthode 1 ou de la méthode 2, la résistance interne de l'accumulateur a tendance à augmenter lorsque le courant de sollicitation diminue. Comme supposé, la simulation de la température calculée avec une résistance de $30\text{ m}\Omega$ (courbes bleues sur la Figure II.10) sous-estime les résultats expérimentaux tout au long de la décharge. Il est d'ailleurs possible de constater que la montée en température du début de la sollicitation est trop lente, puisque le maximum local calculé est légèrement retardé (juste après 2000 s). A partir de la moitié de la sollicitation (3600 s), la température moyenne calculée est tellement sous-estimée, que l'écart de température de $0,5^{\circ}\text{C}$ obtenu, est le plus important de toutes les simulations réalisées à $0,5\text{C}$. De façon à estimer la résistance interne qui simule au mieux le comportement de l'accumulateur, trois autres valeurs de résistance entre 30 et $45\text{ m}\Omega$ ont été choisies pour les simulations.

Une valeur de $35,0\text{ m}\Omega$ (les courbes correspondant à cette valeur de la résistance n'ont pas été tracées sur la Figure II.10), permet de décrire relativement bien le comportement thermique de l'accumulateur, mais en fin de simulation, la température estimée tend plus vers la température de paroi mesurée expérimentalement, et s'éloigne donc de la température moyenne de l'accumulateur (jusqu'à plus de $0,3^{\circ}\text{C}$). Les deux autres valeurs de résistance interne ($37,5\text{ m}\Omega$, dont les courbes ne sont pas tracées, et $40,0\text{ m}\Omega$, courbes vertes) permettent d'améliorer la simulation, et plus particulièrement de diminuer l'écart entre températures moyennes mesurées et calculées. La température calculée dans les deux cas ne se comporte pas de la même façon comparativement aux mesures expérimentales. Avec une résistance de $37,5\text{ m}\Omega$, l'écart de température par rapport aux résultats expérimentaux est plus important (supérieur à $0,2^{\circ}\text{C}$) en fin de sollicitation (à partir de 4600 s environ). La résistance de $40\text{ m}\Omega$ induit un écart qui atteint $0,2^{\circ}\text{C}$ en milieu de sollicitation (entre 2000 et 4600 s, histogramme vert), mais la température est mieux calculée qu'avec une résistance de $37,5\text{ m}\Omega$ en début et en fin de sollicitation. La valeur de $40\text{ m}\Omega$ génère un écart entre la température moyenne mesurée et calculée légèrement plus faible.

Pour les trois autres sollicitations, c'est-à-dire les décharges galvanostatiques à 1C, à 2C et à 3C, une simulation est réalisée en utilisant la valeur de la résistance fournie dans le Tableau II-4. L'écart de température mesuré expérimentalement entre le cœur et la paroi de l'élément, n'est pas représentatif des estimations de la littérature (paragraphe I.1. page 68), alors que les paramètres utilisés dans le modèle le sont. La comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques pour des décharges galvanostatiques à 1C, à 2C et à 3C est tracée sur les trois graphiques de la Figure II.11 :

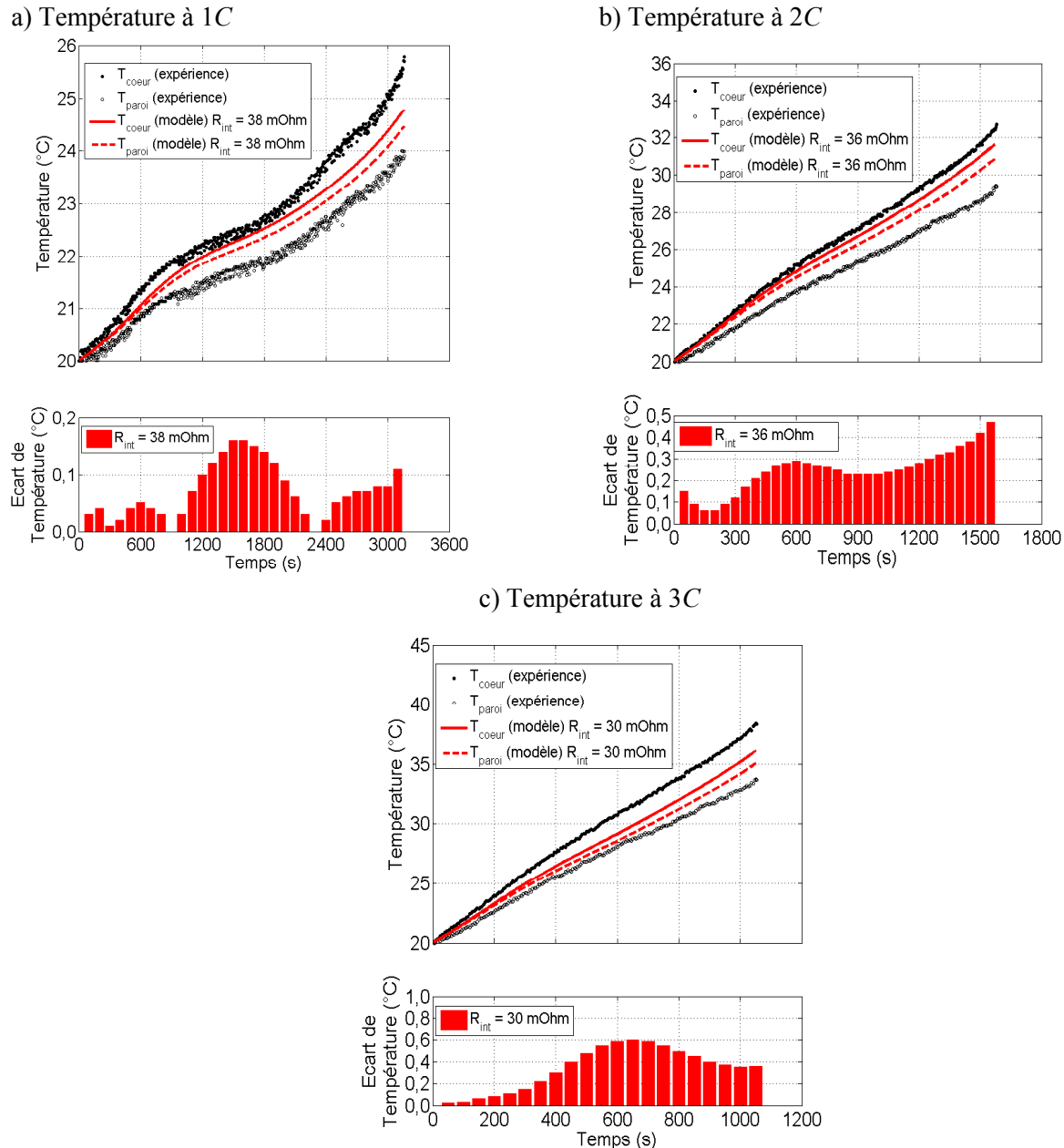


Figure II.11 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques pour trois sollicitations galvanostatiques

Pour faciliter la comparaison des résultats, les écarts de température sont calculés entre la température moyenne mesurée et calculée sur la Figure II.11. Pour les trois régimes de sollicitation (Figure II.11a), b) et c)), les températures calculées à cœur et en paroi se situent toujours dans la gamme de températures mesurées expérimentalement. A 1C, Figure II.11a), les fluctuations de la température, liées à la chaleur de réaction, encore importante par rapport à l'effet Joule, sont bien visibles sur le graphique, mais moins marquées qu'à 0,5C (Figure II.10). A 2C (Figure II.11b)) et à 3C (Figure II.11c)), ces fluctuations ont

presque disparu. Tout comme à 0,5C, les fluctuations de la température sont bien représentées à 1C par le modèle, ce qui permet de mettre en avant la qualité des mesures de variation d'entropie de Forgez *et al.* [26] d'une part, et de la faible erreur engendrée par l'approche polynomiale d'autre part. La résistance interne à 1C, permet de restituer raisonnablement le comportement thermique de l'accumulateur, puisque l'écart entre la température moyenne mesurée et celle calculée est presque toujours inférieur à 0,10°C sauf au milieu de la sollicitation (entre 1200 et 2000 s), où il atteint 0,15°C, et en toute fin de sollicitation (0,11°C). La valeur de résistance interne de 38 mΩ permet donc de simuler correctement le comportement thermique de l'accumulateur à 1C. A 2C (Figure II.11b)), et à 3C (Figure II.11c)), l'évolution de la température de l'accumulateur devient presque linéaire, en raison de l'importance de l'effet Joule pour ces intensités de courant. A 2C (Figure II.11b)), la température moyenne de l'élément LFP cylindrique est légèrement surestimée par le calcul d'un écart pouvant atteindre près de 0,5°C, avec une valeur de 36 mΩ pour la résistance interne. Enfin, à 3C (Figure II.11c)), la température moyenne du modèle a plutôt tendance à légèrement sous-estimer la température moyenne de l'accumulateur avec un écart pouvant atteindre 0,6°C.

Finalement, le changement de la valeur de la résistance de 45 à 40 mΩ à 0,5C, la légère surestimation de la température à 2C, et la sous-estimation à 3C, indiquent qu'il convient d'optimiser les simulations. Pour cela les nouvelles valeurs de la résistance interne en fonction de l'augmentation de la température sur une décharge sont tracées. Il est ainsi possible d'améliorer les prédictions du modèle à 2C et 3C :

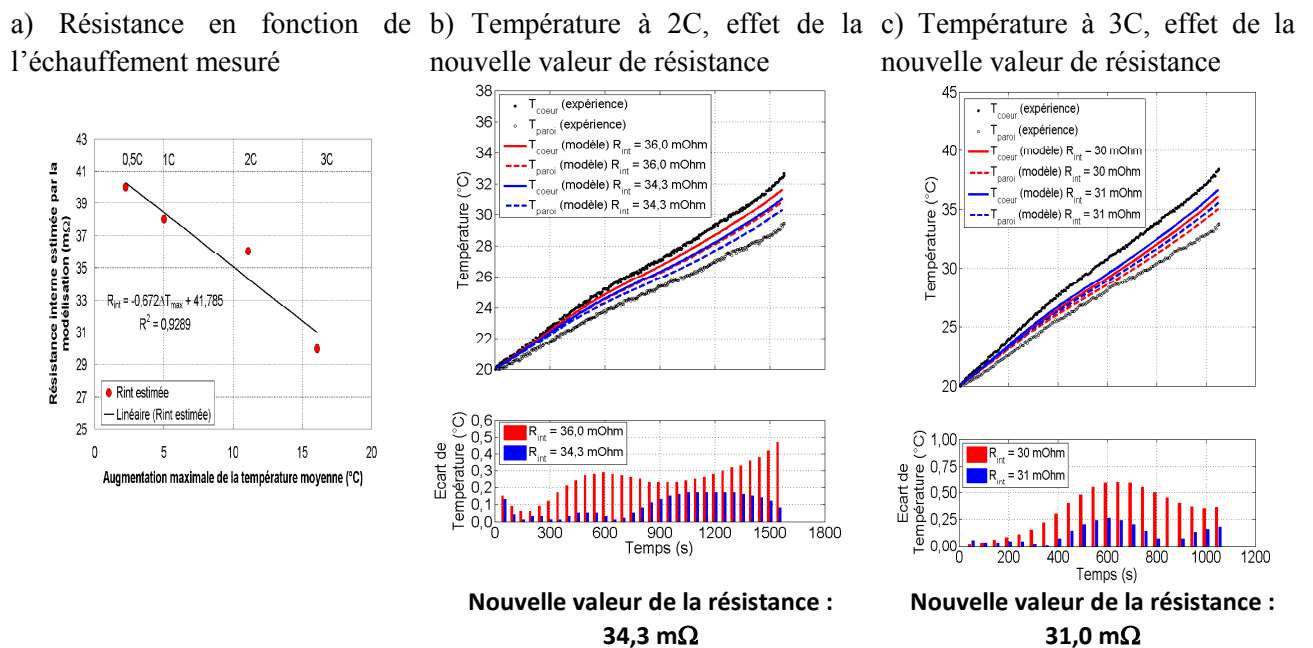


Figure II.12 : Optimisation des calculs à 2C et 3C

Sur le graphique de la Figure II.12a), il est possible d'observer que la résistance interne estimée suit un comportement relativement linéaire en fonction de l'augmentation de température maximale obtenue avec les mesures expérimentales. La position des points par rapport à la droite, met en évidence que la résistance interne à 2C est surestimée par rapport à la valeur que donne la droite, tandis qu'à 3C, la résistance interne est trop faible. A l'aide de l'équation de la droite, il est possible de retrouver des valeurs de résistance pour des sollicitations à 2C et à 3C qui vont permettre de réduire l'écart entre la température moyenne mesurée et calculée. Les nouvelles résistances estimées sont respectivement de 34,3 mΩ à 2C et de 31,0 mΩ à 3C. A l'aide de cette optimisation, l'écart maximum, entre la température moyenne mesurée et estimée numériquement à 2C, est réduit à moins de 0,2°C (Figure II.12b)). A 3C, l'écart maximum de température devient inférieur à 0,3°C (Figure II.12c)).

Une optimisation plus approfondie du modèle ne peut être effectuée en raison de la dégradation de l'accumulateur lors des essais. De plus, l'effet sous-jacent induit sur son échauffement moyen en sollicitation, n'est pas connu. Bien que le modèle permette de simuler de façon raisonnable la température de l'accumulateur, avec notamment des écarts assez faibles sur sa température moyenne. Il est inutile d'optimiser la modélisation du fait de la détérioration progressive de l'accumulateur, liée à la présence du thermocouple à cœur.

En conclusion, le terme de chaleur de réaction permet de bien reproduire les ruptures de pente de la température en fonction du temps pour l'ensemble des régimes de sollicitation. Une optimisation du terme résistif est nécessaire, en raison de sa thermo-dépendance qu'il faut considérer.

III. Modélisation thermique d'accumulateurs prismatiques

Cette nouvelle partie est consacrée à la modélisation d'accumulateurs de géométrie prismatique. D'un point de vue numérique, le développement du modèle est très similaire à celui du modèle cylindrique pseudo-2D, mis à part la manière de calculer la puissance entrante et sortante dans chaque maille. En effet, l'expression mathématique de la résistance thermique est différente dans cette géométrie. Le modèle mathématique est fourni en annexe (paragraphe Chapitre I.III. page 211).

Si numériquement, les modèles cylindriques et prismatiques sont similaires, la démarche employée pour la modélisation de la seconde géométrie est très différente. L'accumulateur LMO prismatique, d'une capacité de 43 Ah et d'une tension nominale de 3,75 V, utilisé pour les essais de références n'a pas été instrumenté d'un thermocouple à cœur. Les températures mesurées expérimentalement sont donc plus fiables que celles obtenues pour l'accumulateur LFP cylindrique. D'autre part, l'élément LMO prismatique dispose d'une électrode positive de type LiMn_2O_4 (LMO), tandis que son électrode négative est constituée de graphite.

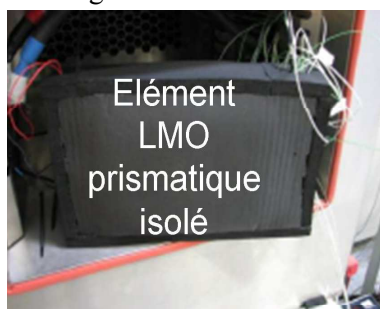
III.1. Conditions expérimentales

Etant donné que l'accumulateur LMO prismatique n'est pas instrumenté à cœur, la cellule a été isolée de l'environnement extérieur à l'aide d'une mousse isolante de 40 mm d'épaisseur. Cela permet de diminuer la différence de température entre le cœur et la paroi dans l'accumulateur. Les essais de référence ont été réalisés dans une enceinte climatique inactive, dont la porte a été volontairement ouverte, dans le but de limiter la convection et d'avoir une température ambiante constante Figure II.13a-b) :

a) Photographie de l'accumulateur



b) Photographie de l'élément calorifugé



c) Schéma d'instrumentation de l'élément

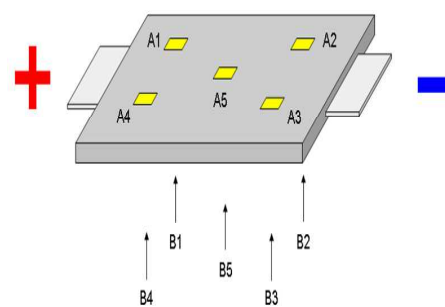


Figure II.13 : Dispositif expérimental avec une cellule LMO prismatique

Le coefficient d'échange thermique global a été évalué à $1,45 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ lorsque l'élément est isolé par la mousse (d'une conductivité thermique variant de $0,038 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ à 0°C à $0,042 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ à 40°C).

Tout comme pour l'accumulateur LFP cylindrique, les essais de référence sont réalisés pour des sollicitations galvanostatiques à $0,5C$, à $1C$, à $2C$ et à $3C$ à l'aide d'un cycleur de batterie Digatron. Chacune des deux grandes faces ($140 \times 240 \text{ mm}^2$) de l'accumulateur LMO prismatique est instrumentée de cinq thermocouples (Figure II.13c)). Un thermocouple est placé au centre de la face, et les quatre autres dans les coins de la face.

III.2. Modélisation de l'accumulateur LMO prismatique

La description du modèle de l'élément LMO prismatique suit les mêmes étapes que la modélisation de l'accumulateur LFP cylindrique, c'est-à-dire que les données d'entrée vont être fournies, avant de proposer des résultats de simulation.

III.2.1. Données d'entrées du modèle :

Les données d'entrée du modèle sont décrites en quatre parties, en commençant par les données géométriques de l'accumulateur LMO prismatique, ses propriétés physiques, l'estimation des termes sources, et pour finir les conditions aux limites appliquées au problème.

III.2.2. Données géométriques

Les données géométriques de l'accumulateur LMO prismatique, ont été mesurées directement sur l'élément. Un élément LMO prismatique mesure $11,5 \text{ mm}$ d'épaisseur, 140 mm de largeur et 240 mm de longueur, en ce qui concerne la zone de l'emballage délimitant la zone active. Cela signifie que la largeur de la zone où l'emballage est scellé thermiquement n'est pas comptée. Cette zone ne présente pas un grand intérêt pour la modélisation étant donné que l'accumulateur ne produit pas de chaleur dans cette région d'une part, et que le matériau utilisé pour l'emballage a une très mauvaise conductivité thermique d'autre part.

III.2.3. Propriétés physiques

Dans ce modèle une description globale de l'accumulateur a été choisie, comme pour l'accumulateur LFP cylindrique. Cela signifie que des propriétés thermiques équivalentes sont nécessaires pour caractériser l'accumulateur LMO prismatique, qui est supposé homogène.

a) Masse volumique de l'accumulateur LMO prismatique

La masse volumique de l'accumulateur LMO prismatique a été estimée à partir de sa masse ($0,97 \text{ kg}$), et de son volume, soit 2521 kg.m^{-3} .

b) Capacité calorifique massique de l'accumulateur LMO prismatique

La capacité calorifique de l'accumulateur est directement fournie par le fabricant et vaut $1015 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

c) Conductivité thermique de l'accumulateur LMO prismatique

Pour estimer la conductivité thermique dans l'épaisseur de l'accumulateur LMO prismatique, la méthode de la résistance thermique a été utilisée, tout comme dans le cas de l'accumulateur LFP cylindrique. Pour ce test, un empilement composé d'une feuille chauffante placée entre deux accumulateurs LMO prismatiques a été réalisé (Figure II.14) :

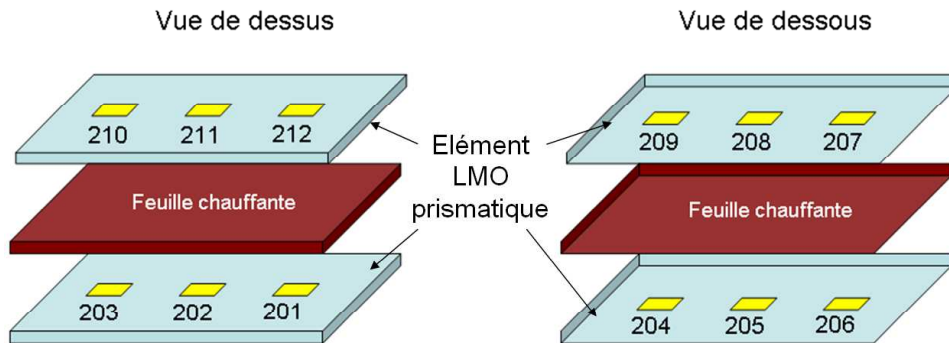


Figure II.14 : Schéma de principe de la mesure de la conductivité thermique dans l'épaisseur de l'accumulateur LMO prismatique

Une feuille chauffante est insérée entre deux accumulateurs identiques, de façon à supposer que les deux éléments LMO prismatiques reçoivent chacun le même flux. Chacune des deux cellules est instrumentée de trois thermocouples sur chaque face. En utilisant comme puissance la moitié de la puissance injectée dans la feuille chauffante, et en mesurant la différence de température entre les deux faces de l'accumulateur, il est possible de déterminer sa résistance thermique en faisant une analogie thermique de loi d'Ohm. Enfin, puisque les dimensions de l'accumulateur sont connues, il est possible de déduire la conductivité thermique à partir de la résistance thermique estimée. Finalement, la conductivité thermique mesurée dans l'épaisseur de l'accumulateur LMO prismatique vaut $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

III.2.4. Sources de chaleur

Ce paragraphe décrit la méthode avec laquelle les sources de chaleurs ont été déterminées expérimentalement, afin de les intégrer dans la modélisation.

a) Détermination de la puissance volumique liée à l'effet Joule dans l'accumulateur

Pour à estimer la résistance générant l'échauffement de l'accumulateur LMO prismatique, la même méthode que pour l'accumulateur LFP cylindrique a été utilisée. Elle est basée sur l'échauffement moyen (voir paragraphe II.1.3. a) , les mêmes hypothèses sont utilisées) :

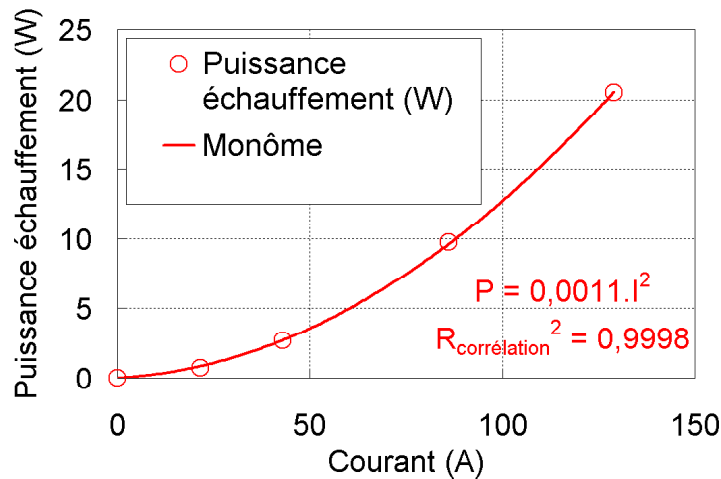


Figure II.15 : Puissance générant l'échauffement de l'accumulateur en fonction du courant de sollicitation

La résistance interne de l'accumulateur est estimée directement avec le coefficient du monôme, et vaut 1,1 mΩ.

b) Détermination de la puissance volumique liée à la chaleur de réaction

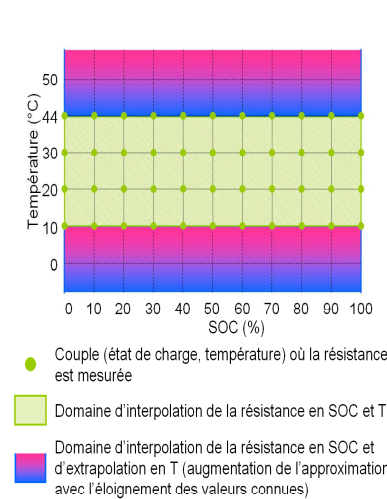
Dans le but d'estimer la variation d'entropie, des données de la littérature pour les accumulateurs LiMn₂O₄/Graphite ont été recherchées. Ce type de courbe a été trouvé dans l'article de Viswanathan *et al.* [47], par exemple, mais elle ne permettait pas de reproduire le comportement de l'accumulateur LMO prismatique à faible régime de sollicitation, tout comme les valeurs trouvées chez Takano *et al.* [48]. Une courbe de variation d'entropie pour une électrode en carbone MCMB (micro-billes) est fournie par Thomas *et al.* [100]. Le même auteur fournit également des données pour l'électrode LiMn₂O₄ [101]. Une variation d'entropie a été calculée à partir de ces deux jeux de données, mais là encore sans succès. Les données de Forgez *et al.* [26], pour le LiFePO₄, ont été intégrées au modèle, mais sans obtenir un résultat satisfaisant. De plus, d'un point de vue thermodynamique, il s'agit d'une approximation très forte étant donné qu'il n'est pas question du même matériau.

Étant donné que la littérature n'a pas permis d'obtenir une courbe de variation d'entropie satisfaisante, une méthode différente est utilisée. En considérant une sollicitation expérimentale donnée, il est possible d'extraire une évolution temporelle de la variation d'entropie à partir d'un bilan thermique. La courbe obtenue est ensuite utilisée pour simuler l'évolution temporelle pour d'autres courants de sollicitations galvanostatiques. Pour cela, il est impératif de bien maîtriser les conditions aux limites et la source de chaleur par effet Joule. L'utilisation d'une valeur de résistance constante de 1,1 mΩ, n'est donc pas satisfaisante pour quantifier finement le comportement variable de la variation d'entropie avec l'état de charge. Il est donc indispensable d'affiner la résistance interne utilisée dans le modèle. C'est pourquoi une campagne de mesures fines de la résistance de l'accumulateur LMO prismatique a été réalisée au DTS/LSE à partir d'impulsions de courant de 120 s.

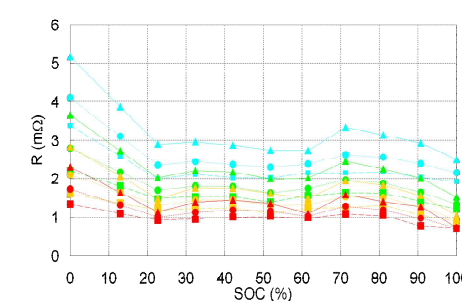
Les mesures de résistance interne ont donc été réalisées à partir d'impulsions de 120 s, tous les 10% d'état de charge, pour des températures de 10, 20, 30 et 44°C. La résistance est calculée à partir de la différence entre le potentiel en circuit ouvert et la chute de tension mesurée. Cette différence est ensuite divisée par le courant d'impulsion. Ces données permettent donc d'obtenir une table où la résistance est fournie en fonction de la température et de l'état de charge. Il est ainsi possible d'utiliser une fonction d'interpolation donnant accès à la résistance quelque soit l'état de charge et la température. Dans le chapitre précédent, une discussion concernant le temps de mesure de la résistance interne a été proposée. Il en résultait que la valeur de la

résistance varie en fonction de la durée à laquelle est mesurée en raison de du temps d'activation de la réaction électrochimique. La résistance a été évaluée pour trois durées à partir des données expérimentales dans les but de choisir la valeur la mieux adaptée pour simuler le comportement thermique d'un accumulateur Li-ion en sollicitation galvanostatique.

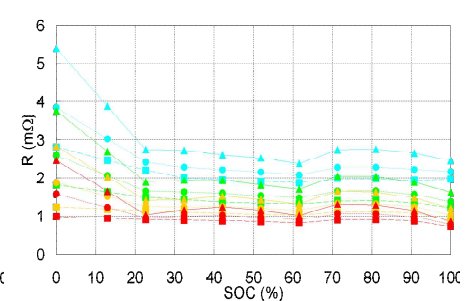
a) Intégration de la résistance dans le modèle



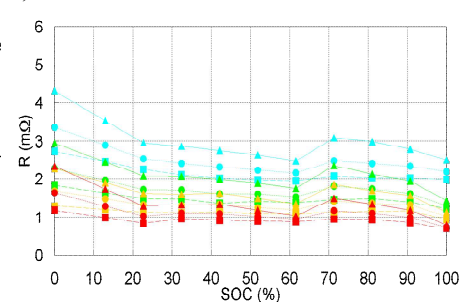
b) Résistance mesurée à 0,5C



d) Résistance mesurée à 2C



c) Résistance mesurée à 1C



e) Résistance mesurée à 3C

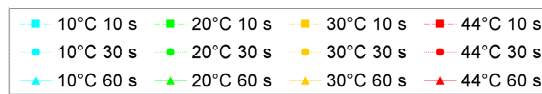
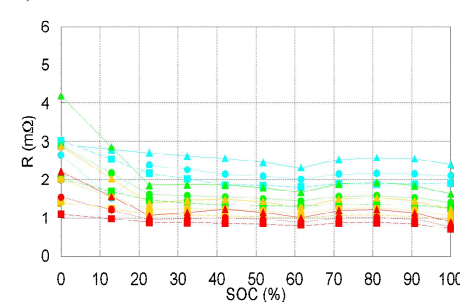


Figure II.16: Intégration de la résistance dans la modèle, et impact de la température et du temps de mesure sur la valeur de la résistance interne

Le schéma de la Figure II.16a) présente le domaine de validité des interpolations réalisées pour intégrer les valeurs de la résistance mesurées expérimentalement dans la modélisation de l'accumulateur LMO prismatique. Une interpolation linéaire de la résistance est réalisée sur tout le domaine d'état de charge (de 0 à 100%). L'interpolation linéaire de la résistance en fonction de la température est réalisée sur la gamme de température fournie. Si la température calculée est en dehors de la gamme [10°C, 44°C], alors la valeur de la résistance est extrapolée linéairement. L'extrapolation est linéaire, alors que le comportement de la résistance avec la température ne l'est pas (il suit probablement une loi d'Arrhenius). Cela implique une augmentation de l'erreur du modèle lorsque la température s'écarte de la gamme des mesures expérimentales. Les graphiques de la Figure II.16b) à la Figure II.16e) montrent les valeurs expérimentales de la résistance interne pour des impulsions de courant valant 0,5C, 1C, 2C et 3C. Toutes les courbes présentent une allure assez similaire, c'est-à-dire que la résistance diminue fortement de 0 à 20% d'état de charge, avant d'être relativement constante jusqu'à 60% où elle remonte légèrement sur 10%, pour finalement diminuer sur les 30 derniers pourcents. Les données de la littérature du premier chapitre ont montré que la résistance interne de l'accumulateur est d'autant plus forte que la température est faible, ce qui est en accord avec les quatre graphiques de la Figure II.16. La tension d'utilisation des tests a été relevée à 10 s, 30 s et 60 s. Pour un même état de charge, la variation de la valeur de la résistance avec la température est plus importante que celle induite par l'effet du temps de mesure. Les quatre graphiques montrent également que la valeur de la résistance est plus faible si la durée à laquelle la tension d'utilisation est mesurée est plus courte. Enfin, l'amplitude des variations pour une courbe donnée est plus importante pour une sollicitation faible (par exemple à 0,5C, Figure II.16b)), que pour une sollicitation forte (par exemple à 3C, Figure II.16e)).

Il convient donc d'extraire le terme de variation d'entropie ($\partial U_{ocv}/\partial T$) à partir de ces données en réalisant un bilan thermique :

$$\frac{\partial U_{ocv}}{\partial T}(SOC) = \left[m \cdot C_p \cdot \frac{\Delta T_{exp}}{\Delta t_{exp}} - R(SOC, T) \cdot I^2 + h \cdot A_{LMO \text{ prismatique}} \cdot (T_{exp} - T_{amb}) \right] \cdot \frac{1}{I \cdot T_{exp}} \quad \text{II.7}$$

L'équation II.7 permet de déterminer la variation d'entropie de l'accumulateur (le terme $\partial U_{ocv}/\partial T$ est souvent assimilé à la variation d'entropie dans l'étude des batteries, et ces deux notions ne sont généralement pas dissociées). La Figure II.17 propose différentes courbes pour la variation d'entropie de l'élément LMO prismatique :

a) Effet de l'intensité de la sollicitation de référence avec une résistance mesurée à 60 s b) Effet du temps de mesure pour une décharge de référence à 0,5C

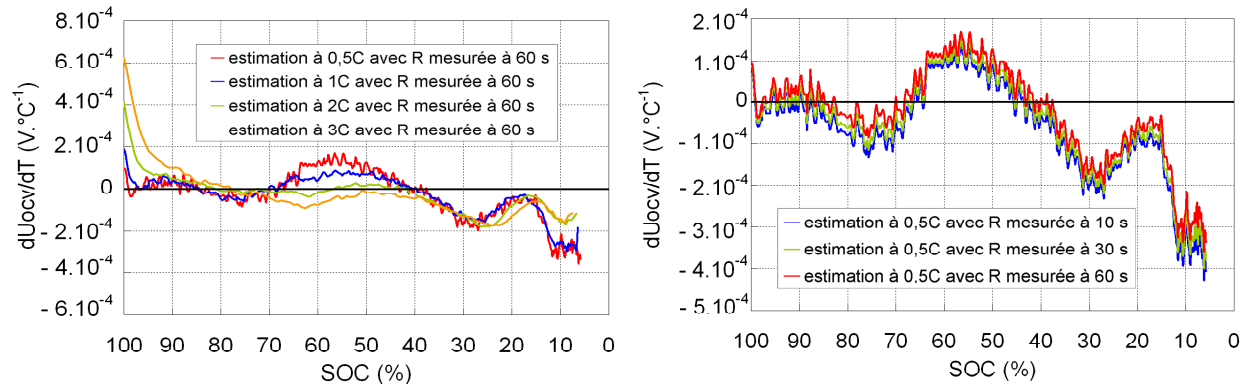


Figure II.17 : Variations d'entropie calculées

Cette méthode présente plusieurs inconvénients. Le premier est la dépendance de la variation d'entropie au régime de sollicitation auquel les données expérimentales ont été mesurées (Figure II.17a)). L'effet de la sollicitation utilisée, pour décrire la dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température, est important. Pour un état de charge de 100%, la différence sur le terme de variation d'entropie est manifeste car à 0,5C une valeur de $1.10^{-4} \text{ V.}^\circ\text{C}^{-1}$ est représentée tandis qu'à 3C la valeur est six fois plus grande. Par ailleurs, sur le début de la gamme d'état de charge, la variation d'entropie diminue plus vite à 0,5C (moins de 2% avant un changement de pente) qu'à 3C (diminution très forte de 100 à 90% d'état de charge). Cette différence est principalement la conséquence de la précision du calcul de variation d'entropie. A 3C, la précision de la mesure est moindre, car le même pas de temps est conservé pour l'acquisition, alors que les variations de la température sont plus importantes. Il y a donc moins de données à 3C pour décrire la même gamme d'état de charge, et c'est pour cette raison que la courbe tracée à 3C présente moins de petites fluctuations que la courbe estimée à 0,5C. Cette erreur induit notamment un décalage de la courbe à 3C avec l'état de charge. Ce décalage est particulièrement visible au niveau du minimum à 75% d'état de charge environ à 0,5C qui est déplacé à 65% d'état de charge à 3C. Enfin, les variations de la courbe obtenue à 0,5C sont nettement plus marquées qu'à 3C, ce qui est particulièrement visible sur le maximum à un état de charge de 55% à 0,5C qui vaut $1,4.10^{-4} \text{ V.}^\circ\text{C}^{-1}$ contre une valeur de $-1,78.10^{-5} \text{ V.}^\circ\text{C}^{-1}$ à 3C (à un état de charge de 50%, à cause du décalage). En raison de l'erreur engendrée par les grandes variations d'état de charge pour des sollicitations fortes, il est préférable de choisir la sollicitation la plus faible possible pour déterminer la variation d'entropie. C'est pourquoi la sollicitation à 0,5C est choisie pour déterminer la variation d'entropie.

De ce premier inconvénient en découle un second : si un régime de sollicitation est pris comme référence, pour déterminer la variation d'entropie, ce régime ne peut être simulé. En effet, la variation d'entropie est déterminée à partir des données expérimentales pour une sollicitation donnée, et donc la simulation de cette même sollicitation renvoie directement la courbe expérimentale.

La Figure II.17b) montre l'effet du temps de mesure de la résistance sur le terme de variation d'entropie. Les courbes présentées sur le graphique de la Figure II.17b) sont calculées à l'aide d'une interpolation des valeurs expérimentales de la résistance à 10 s (courbe bleue), à 30 s (courbe verte), et à 60 s (courbe rouge). Les trois courbes présentent strictement la même allure. La principale différence engendrée par la valeur de la résistance est le niveau de la courbe résultante. Les valeurs de variation d'entropie calculées avec une résistance mesurée à 60 s (résistance plus élevée) sont toujours supérieures aux valeurs calculées avec une résistance mesurée à 30 s et à 10 s. L'écart moyen entre la variation d'entropie calculée avec une résistance mesurée à 60 s et une résistance mesurée à 30 s est de $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Cet écart est de $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ avec une résistance mesurée à 10 s.

Les courbes utilisées pour estimer la dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température sont celles qui ont été calculées à partir du cas de référence à 0,5C. L'effet du temps de mesure de la résistance sur le calcul de la variation d'entropie sera discuté lors de la comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques.

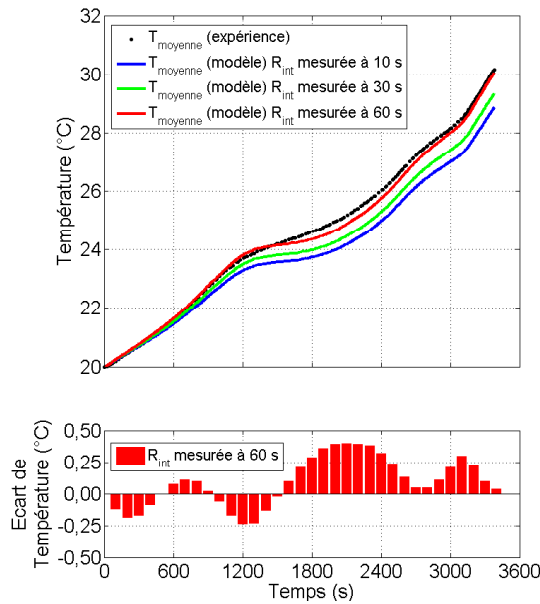
III.2.5. Conditions aux limites

Tout comme pour le modèle thermique de l'accumulateur LFP cylindrique, les conditions aux limites considérées dans la modélisation de l'accumulateur LMO prismatique consistent à appliquer un coefficient d'échange thermique sur les parois de l'accumulateur. Le coefficient d'échange thermique global, prenant en compte l'isolation de l'accumulateur a été évalué à $1,45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

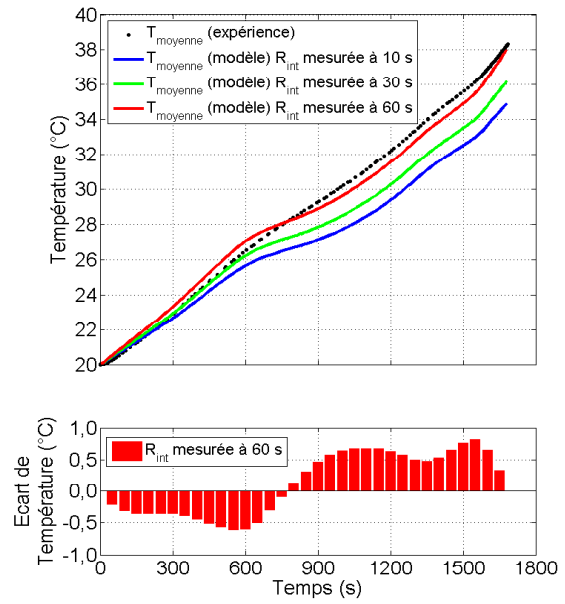
III.3. Simulations du comportement thermique de l'accumulateur LMO prismatique

La comparaison entre la température mesurée expérimentalement et déterminée numériquement à des régimes de sollicitations de 1C, 2C et 3C est tracée sur les graphiques de la Figure II.18 :

a) Température à 1C



b) Température à 2C



c) Température à 3C

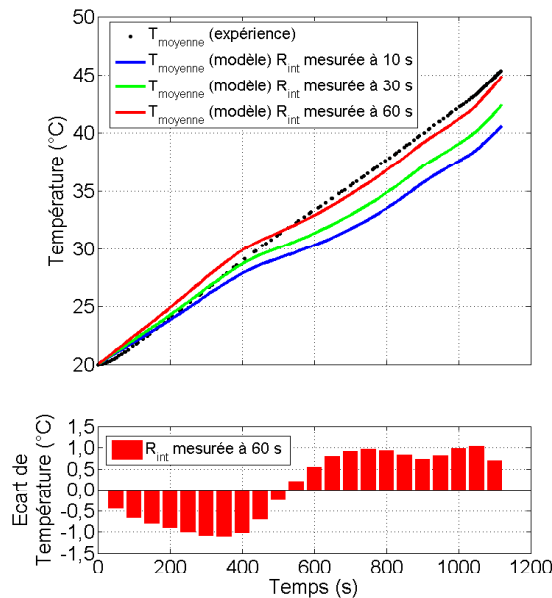


Figure II.18 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour trois sollicitations galvanostatiques

La Figure II.18 présente la comparaison des résultats expérimentaux et des résultats obtenus avec le modèle thermique de l'accumulateur. Les trois courbes expérimentales de la Figure II.18 décrivant l'évolution de la température de l'accumulateur LMO prismatique en fonction de l'état charge exposent le même comportement que pour l'accumulateur LFP cylindrique, en ce qui concerne l'influence de la sollicitation. En effet, lorsque le régime de sollicitation augmente, les fluctuations de la température liées à la chaleur de réaction s'effacent, rendant l'augmentation de la température quasiment linéaire. Comme pour l'accumulateur LFP/graphite, ce comportement a pour origine l'importance de la chaleur dissipée par effet Joule ou par la réaction par rapport à la chaleur globale générée dans l'accumulateur. En revanche, il est possible de constater en comparant les résultats expérimentaux à 1C pour les deux accumulateurs, que les fluctuations de la température n'ont pas les mêmes amplitudes, ou n'interviennent pas aux mêmes états de charge, en raison de la différence des matériaux d'électrodes utilisés. Expérimentalement, la température moyenne mesurée

atteint 30,2°C à 1C (Figure II.18 a)), 38,3 et 45,4°C respectivement à 2C (Figure II.18 b)) et 3C (Figure II.18 c)).

En ce qui concerne la modélisation (Figure II.18), la température a été calculée à partir des valeurs de la résistance estimée à 10 s, 30 s et 60s (fournies de la Figure II.16c) à la Figure II.16e)). La variation d'entropie est calculée à partir de la sollicitation à 0,5C. La couleur des courbes pour ces trois cas est respectivement le bleu, le vert et le rouge. Pour les trois graphiques de la Figure II.18, la température calculée avec une résistance de 60 s (courbe rouge) est toujours supérieure à la température estimée avec une résistance mesurée à 30 s (courbe verte), elle-même plus élevée que celle définie avec une résistance estimée à 10 s (courbe bleue). La résistance estimée à 60 s permet d'obtenir un résultat nettement meilleur (la courbe du modèle est très proche de la courbe expérimentale) que les résistances estimées à 30 s et 10 s (c'est pourquoi l'écart entre les résultats expérimentaux et les simulations n'est présenté que pour la température calculée avec la résistance estimée à 60 s). Les mesures de résistance sur des durées plus courtes (comme la mesure à 10 s par exemple) doivent fournir une valeur qui doit être relativement proche de la résistance ohmique des matériaux (c'est-à-dire leur résistivité propre au transfert des charges dans l'accumulateur, mais il n'est pas certain que le phénomène d'activation de la réaction électrochimique, et la résistance qui lui est liée soient totalement établis, ce qui sera le cas pour des durées plus longues (mesure de la résistance à 60 s). Cela signifie, que les phénomènes électrochimiques interviennent très nettement dans la génération de la chaleur dans l'accumulateur.

A 1C (Figure II.18a)), le modèle permet d'obtenir une température moyenne relativement correcte compte tenu des approximations réalisées sur le calcul de la variation d'entropie. Les courbures liées à la chaleur de réaction sont d'ailleurs représentatives des données expérimentales. Le caractère endothermique (ralentissement de l'échauffement de l'accumulateur) entre 1200 et 2700 s (soit dans la gamme comprise entre 60% et 40% d'état charge) semble cependant un peu trop important, puisque dans cette région la température expérimentale est sous-estimée, avec un écart maximal de 0,4°C, qui correspond à la plus grande amplitude de l'erreur enregistrée pour cette sollicitation. En fin de décharge, la simulation se rapproche des données expérimentales, ce qui réduit l'écart entre le calcul et la mesure. A 2C (Figure II.18b)) et à 3C (Figure II.18c)), les simulations présentent la même tendance : le calcul surestime (jusqu'à 0,6°C à 2C, et jusqu'à 1,1°C à 3C) la température mesurée respectivement à 600 s et à 400 s (ce qui correspond à un état de charge de 60%), pour ensuite la sous-estimer d'un écart de 0,8°C à 2C et 1,0°C à 3C au maximum. Ce changement de pente à un état de charge de 60%, est clairement dû à une surestimation de la variation d'entropie. Par ailleurs, il faut noter que c'est pour cette valeur d'état de charge que la résistance mesurée présente un minimum (Figure II.16 b-e)) qui doit accentuer cet effet.

D'une manière générale, le modèle fournit des résultats relativement corrects (l'écart maximum à 3C dépasse à peine 1°C) compte-tenu des hypothèses réalisées sur la chaleur de réaction. Cependant, l'estimation de la chaleur de réaction par cette méthode reste approximative et dépend très fortement des conditions expérimentales employées pour la mesure de la température d'une part, mais aussi de la résistance électrique d'autre part. Par ailleurs, bien que le comportement thermique de l'accumulateur soit bien retrouvé pour une sollicitation de 1C, et que l'ordre de grandeur de la température mesurée expérimentalement et du modèle est similaire, l'effet endothermique marqué à un état de charge de 60% est très accentué à 2C et 3C.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, des modèles thermiques ont été développés pour simuler le comportement thermique de deux éléments Li-ion en décharges galvanostatiques. Ces deux accumulateurs sont de technologies différentes. Dans les deux cas, l'électrode négative est constituée de graphite, mais le matériau de l'électrode positive est différent (LiFePO_4 pour l'élément cylindrique, et LiMn_2O_4 pour l'élément prismatique).

La mise en œuvre d'un modèle thermique afin de prédire la température d'un accumulateur en sollicitation électrique nécessite des données d'entrées nombreuses et délicates à appréhender. S'agissant de produits commerciaux constitués d'une multiplicité de matériaux, les propriétés physiques ne sont généralement pas communiquées et doivent faire l'objet de mesures spécifiques.

Une instrumentation en température à cœur de l'élément n'est pas aisée à réaliser, voire impossible sur certaines technologies. Seules des mesures de température en paroi permettent de valider les modèles, et par conséquent le coefficient d'échange thermique vers l'extérieur est capital. Les éléments sont souvent testés en enceinte ventilée pour réguler leur température, et pour évaluer son effet sur leurs performances. Dans ces conditions, les connectiques jouent parfois un rôle de puits ou de source de chaleur, ce qui rend l'appréhension du coefficient d'échange délicate.

Enfin, les sources de chaleur, bien que réduites au nombre de deux, ne sont pas simples à identifier. En fonction de la sollicitation, de la température et de l'état de charge, les sources de chaleur à considérer sont très variables et en proportions différentes. Typiquement, à faible régime, le terme de variation d'entropie doit être bien décrit de manière à reproduire les ondulations de l'évolution temporelle de la température, alors que pour des sollicitations fortes, les chaleurs de type effet Joule sont prépondérantes. S'agissant de phénomènes dynamiques, la résistance interne ne peut pas être assimilée à une valeur constante, et la dernière partie de l'étude sur l'élément LMO prismatique a mis en évidence la nécessité d'introduire la notion de temps de mesure dans le terme résistif associé.

Dans la littérature, une approche de type circuit équivalent R - RC est souvent utilisée pour simuler le comportement thermique d'un accumulateur Li-ion lorsqu'il est soumis à des sollicitations par impulsions électriques, plus représentatives du roulage d'un véhicule électrique ([44], [61], [102] et [103]). Le circuit électrique équivalent permet alors de prédire l'évolution temporelle de la tension de l'élément en sollicitation. L'identification d'une résistance R_0 (représentative du caractère résistif des matériaux) en série avec un circuit composé d'une résistance R_1 en parallèle avec un condensateur C_1 (représentatif du phénomène d'activation de la réaction électrochimique), peut être également utilisée pour la modélisation thermique. Cette approche a plus de sens pour des sollicitations de type roulage. En effet, à courant constant, une fois la capacité chargée (durée qui correspond à l'activation du phénomène électrochimique), le terme résistif est la somme des résistances R_0 et R_1 . L'intérêt d'utiliser le condensateur dans le circuit équivalent dépend typiquement de la constante de temps. Si celle-ci est trop importante, une résistance mesurée à 60 s permet d'être équivalente à la somme $R_0 + R_1$. Pour des applications où la sollicitation varie constamment (roulage d'un véhicule, par exemple), il devient nécessaire d'introduire la notion de capacité électrique qui tend à réduire le terme résistif global, et donc la chaleur de type Joule utilisée dans les modèles.

La simulation de la température d'un accumulateur Li-ion par une modélisation thermique globale comme cela était le sujet de ce chapitre, ou d'une approche de type circuit électrique équivalent, nécessitent un très grand nombre de données expérimentales concernant la caractérisation de l'élément. Dans le but d'obtenir un modèle purement prédictif du comportement électrique et thermique d'un accumulateur Li-ion, le chapitre

suivant s'intéresse à une modélisation fine des phénomènes chimiques, électriques et thermiques au sein de l'élément. Cette approche thermo-électrochimique, assez complexe est souvent rencontrée dans la littérature.

CHAPITRE III. MODÉLISATION THERMO-ELECTROCHIMIQUE D'ACCUMULATEURS LI-ION

Le chapitre précédent proposait une modélisation thermique globale d'accumulateurs du commerce. Dans ces modèles la résistance interne de l'accumulateur s'est révélée difficile à simuler en raison de son caractère variable en fonction de la sollicitation électrique imposée à l'accumulateur, de sa thermo-dépendance, et de l'influence que peut avoir l'état de charge sur sa valeur au cours de la sollicitation.

Ce chapitre a pour objectif de modéliser finement l'accumulateur, de façon à rendre les simulations plus prédictives. Pour cela, des modèles thermo-électrochimiques ont été réalisés à l'aide du logiciel de modélisation multiphysique COMSOL Multiphysics en version 4.2a. Ce logiciel permet l'insertion d'équations ordinaires ou différentielles en affectant des coefficients à des formes mathématiques générales. L'ensemble des équations intégrées dans le modèle est présenté ainsi que les paramètres et les corrélations utilisés.

L'aspect multiphysique du modèle permet de fournir des résultats liés au caractère électrique, chimique et thermique de l'accumulateur Li-ion. Cependant, il est impossible de valider expérimentalement l'ensemble de ces résultats, comme les profils de potentiel ou de concentration dans l'accumulateur, par exemple. En effet, cela nécessiterait de détruire un grand nombre d'accumulateurs (à différents états de charge par exemple) pour obtenir expérimentalement ces informations. Les résultats de modélisation seront donc confrontés aux

données disponibles expérimentalement. Il s'agit de la tension délivrée et de la température de paroi de l'accumulateur.

I. Description mathématique du modèle

thermo-électrochimique

Le modèle thermo-électrochimique, présenté ici, est développé à l'aide de l'outil COMSOL Multiphysics 4.2a. Il a pour but d'évaluer le comportement thermique d'éléments Li-ion de types LiMn_2O_4 /Graphite (LMO) et LiFePO_4 /Graphite (LFP) en se basant sur leurs propriétés physicochimiques. Dans le modèle développé, le couplage thermo-électrochimique est double :

- Le comportement électrochimique de la cellule Li-ion influencent le champ température;
- Et le champ de température intervient dans l'estimation des paramètres électrochimiques.

Le modèle est basé sur la théorie de Newman et de ses co-auteurs, principalement Doyle [65], et Fuller [66]. Des corrélations issues de l'article de 2006 de Valøen et Reimers [104] ont été utilisées pour décrire le comportement de l'électrolyte en fonction des variations de concentration en cations Li^+ et de la température.

L'électrochimie est décrite par un modèle en deux parties, plus généralement appelé modèle Pseudo-2D (modèle P2D) :

- Un modèle, dit "macroscopique", fait intervenir le transport des cations Li^+ dans la solution électrolytique, ainsi que le transfert de charge dans cette phase et dans le matériau actif des électrodes. Le transfert de charge à l'interface entre les solides et l'électrolyte est modélisé par des équations de type Butler-Volmer.
- Un modèle communément appelé "microscopique" prend en compte les variations de concentration de lithium dans les particules d'électrodes, et rapporte virtuellement celles-ci à l'épaisseur des électrodes.

Un terme de génération de chaleur est évalué à partir du modèle électrochimique P2D. Il est ensuite utilisé comme source de chaleur dans un troisième modèle en trois dimensions qui permet d'estimer le champ de température dans l'accumulateur.

Dans la littérature, deux autres types de modèles simplifiés sont utilisés pour décrire le comportement électrochimique des batteries Li-ion. Santhanagopalan *et al.* [105] ont comparé le modèle P2D pris comme référence à un modèle SP (single particle), et à un modèle PP (porous electrode model with the polynomial approximation).

Le modèle SP consiste à assimiler l'électrode à une particule de matériau actif qui aurait une surface réactionnelle identique à celle de l'électrode entière. Dans ce modèle, les limitations imposées par la solution électrolytique sont négligées. Il n'est donc pas adapté au calcul du champ de température dans l'accumulateur, en raison de l'influence que peuvent avoir les gradients de potentiel dans la solution. Le modèle PP est une simplification mathématique du modèle P2D. Dans les modèles SP et PP, la concentration dans les particules de l'électrode est approchée par un profil parabolique. Ces deux modèles sont moins

complets que le modèle P2D, et certaines hypothèses très fortes (en particulier l'abandon de la solution dans le modèle SP), ont permis d'orienter le choix de la modélisation vers le modèle le plus complet.

Deux modèles sont utilisés pour caractériser l'électrochimie car il est nécessaire d'assurer la continuité du transport de masse et du transfert de charge à l'interface entre la phase liquide (solution électrolytique) et les phases solides (matériaux actifs des électrodes). A l'interface, des équations de type Butler-Volmer sont généralement utilisées. Il existe des modèles remplaçant la cinétique de Butler-Volmer par des cinétiques chimiques liées à différents mécanismes réactionnels, mais ils sont très rares [106]. La densité superficielle de courant (facteur pré-exponentiel dans l'équation de Butler-Volmer) permet de prendre en compte le transport de matière, et le transfert de charge, tandis que la surtension générée à l'interface intervient dans l'énergie d'activation de la réaction (il y a deux fonctions exponentielles pour assurer la réversibilité de la réaction).

Le modèle macroscopique est monodimensionnel dans la direction normale aux collecteurs de courants. Le modèle microscopique est bidimensionnel :

- Il permet de prendre en compte la diffusion dans les particules supposées sphériques des électrodes dans la première dimension.
- La seconde dimension permet d'évaluer la diffusion dans l'épaisseur de l'électrode.

Toutes les équations intervenant dans les deux modèles sont adimensionnées en espace en raison du couplage des conditions limites.

L'interaction des deux modèles électrochimiques, et du modèle thermique est schématisée sur la Figure III.1 :

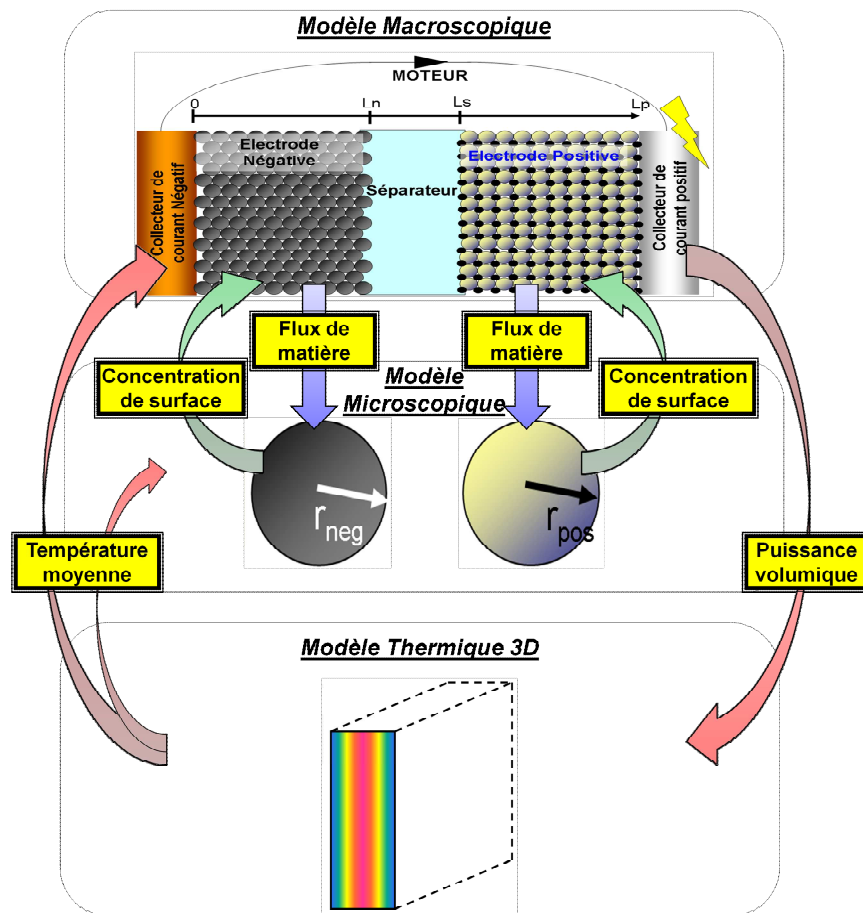


Figure III.1: Interaction des différents modèles

La Figure III.1 permet de visualiser la connexion entre les trois modèles. Le modèle électrochimique macroscopique permet de calculer le flux de matière qui sert de condition limite à la surface des particules du modèle microscopique, qui lui fournit en contre partie la concentration à la surface des particules, dans le but de calculer l'utilisation (avancement de la réaction) des électrodes. La source de chaleur est calculée dans le modèle électrochimique macroscopique puis elle est introduite dans le modèle thermique. Ce dernier permet de simuler le champ de température, et donc d'estimer la température moyenne intervenant dans les trois modèles.

Chacun des trois modèles mathématiques va être détaillé séparément de façon à bien mettre en évidence les différentes hypothèses liées aux équations utilisées.

1.1. Modèle macroscopique

Le modèle macroscopique a pour but de simuler le comportement électrochimique à l'échelle de l'empilement de matériaux situés entre les deux collecteurs de courant, c'est-à-dire l'électrode négative, le séparateur et l'électrode positive. Dans la modélisation électrochimique, les collecteurs de courant ne sont pas pris en compte, en raison de l'absence de transport de masse d'une part, et des matériaux utilisés d'autre part (celui de l'électrode négative est en cuivre, et le collecteur positif est en aluminium). Leurs résistances au transfert de charge sont négligeables par rapport à celles des matériaux d'insertion, et de la solution électrolytique. Ce modèle est monodimensionnel dans la direction normale au plan des collecteurs de courant, et une adimensionnalisation spatiale est réalisée. Il reprend la disposition d'une cellule électrochimique à électrodes bifaces :

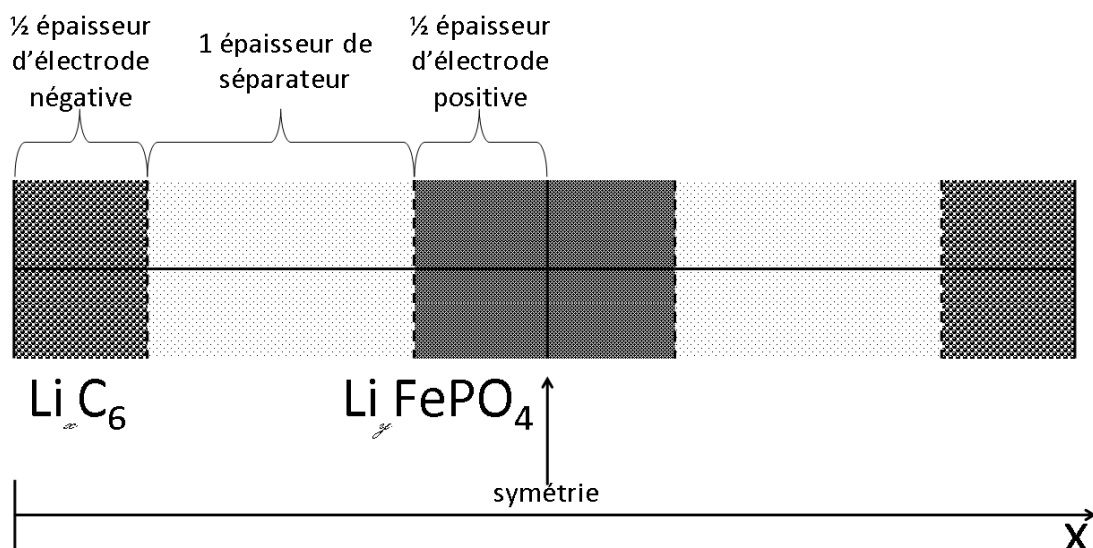


Figure III.2: Schéma de la géométrie 1D utilisée pour le modèle macroscopique

Les trois domaines sont assimilés à des milieux poreux. Il y a donc deux phases en présence dans chacun d'entre eux. Dans les électrodes, la phase solide est le matériau actif, et la phase liquide est la solution électrolytique. Dans le séparateur, seule la solution est prise en compte, la phase solide étant inerte d'un point de vue électrique. En effet, la membrane a pour but d'isoler électriquement les deux électrodes (les électrons ne doivent pas être transférés directement d'une électrode à l'autre, sinon l'accumulateur serait en court-circuit). En revanche, elle doit laisser passer la charge électrique par le biais du transport des cations dans la solution : c'est pourquoi le séparateur est poreux.

1.1.1. Equations régissant le comportement thermo-électrochimique de la cellule

Le modèle électrochimique macroscopique fait intervenir trois types d'équations différentielles. Il décrit :

- le transfert de charge dans les matériaux solides des électrodes;
- le transfert de charge dans la solution en raison du mouvement des ions Li^+ ;
- le transport de masse des ions Li^+ .

Au niveau macroscopique, le transport de masse est pris en compte dans la solution mais pas dans les matériaux actifs. Le modèle microscopique est entièrement dédié aux variations de concentration dans les matrices solides des électrodes.

Le développement du modèle électrochimique macroscopique est présenté ci-dessous en décrivant le transport de matière dans la solution, puis le transfert de charge associé à cette phase, et finalement les variations de la charge électrique dans les matériaux actifs d'insertion. C'est aussi dans ce modèle qu'intervient le couplage électrochimique à l'interface entre les deux phases. Ce couplage est réalisé par une équation de type Butler-Volmer qui allie le transfert de charge et le transport de matière à l'interface.

a) Transport de matière dans la solution électrolytique

Les équations sont issues du modèle proposé par Thomas Fuller [66], qui a travaillé avec Doyle [65] et Newman, au début des années 1990. La majeure partie des équations du modèle est issue de la production scientifique de Newman et ses co-auteurs ([65], [66], [25], [52], [64], [67], entre autres).

Ce modèle repose sur deux hypothèses principales :

- la théorie des solutions concentrées, qui suggère que le mouvement des cations dans l'électrolyte de l'accumulateur est induit par une différence de potentiel électrochimique entre les deux électrodes. Elle résulte elle-même de la différence de potentiel électrique générée sous l'effet de la sollicitation en courant imposée à l'accumulateur.
- La théorie de l'électrode poreuse, qui soumet l'idée que les ions sont transférés de la solution dans la structure cristalline du matériau solide des électrodes (et vice-versa) sans variation de la porosité. En effet, les cations s'insèrent entre les atomes constituant des électrodes, et non dans les pores des matériaux. Ainsi, en fonction de l'électrode considérée, ou du sens de la réaction (charge ou décharge), la solution ou les électrodes peuvent être modélisées comme des puits ou des sources d'ions.

La théorie des solutions concentrées [25] suppose que la force motrice pour le transport de masse en solution est le gradient de potentiel électrochimique. Le solvant de la solution électrolytique est pris comme espèce chimique de référence, et donc sa vitesse est supposée nulle relativement aux autres espèces. Ainsi :

$$c_{i,2} \nabla \mu_i = \sum_{j \neq i} K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \quad \text{III.1}$$

Où K_{ij} sont les coefficients de friction qui décrivent les interactions entre les espèces chimiques i et j . Ils s'expriment de la façon suivante, en faisant intervenir des coefficients de diffusion d'interaction \mathcal{D}_{ij} :

$$K_{ij} = \frac{R_g T c_{i,2} c_{j,2}}{c_{\text{tot}} \mathcal{D}_{ij}} \quad \text{III.2}$$

L'électrolyte est supposé binaire dans la plupart des cellules, et il s'agit le plus souvent d'un sel de lithium de type LiPF_6 dans un solvant organique (composé le plus communément d'un mélange de carbonate de propylène, de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle [104], [53]). Deux espèces mobiles cohabitent dans la solution : les cations Li^+ et les anions PF_6^- . Il en ressort deux équations indépendantes pour le transport de masse :

$$\begin{aligned} c_{+,2} \nabla \mu_+ &= K_{0+} (\nu_0 - \nu_+) + K_{+-} (\nu_- - \nu_+) \\ c_{-,2} \nabla \mu_- &= K_{0-} (\nu_0 - \nu_-) + K_{+-} (\nu_+ - \nu_-) \end{aligned} \quad \text{III.3}$$

En intégrant la définition de la densité de courant :

$$i = F \sum_i z_i N_i \quad \text{III.4}$$

Les équations III.3 peuvent être réarrangées :

$$\begin{aligned} N_+ &= c_+ \nu_+ = -\frac{\nu_+ \mathcal{D} c_{tot}}{\nu R_g T c_0} c_{i,2} \nabla \mu_e + \frac{i t_+}{z_+ F} \\ N_- &= c_- \nu_- = -\frac{\nu_- \mathcal{D} c_{tot}}{\nu R_g T c_0} c_{i,2} \nabla \mu_e + \frac{i t_-}{z_- F} \end{aligned} \quad \text{III.5}$$

En tenant compte des notations suivantes :

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_+ + \nu_- \\ \mu_e &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu R_g T \ln(c_{i,2} f_{+-} a_{+-}^\theta) \\ \mathcal{D} &= \frac{\mathcal{D}_{0+} \mathcal{D}_{0-} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}} \\ t_+ &= 1 - t_- = \frac{z_+ \mathcal{D}_{0+}}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}} \end{aligned} \quad \text{III.6}$$

Où f_{+-} est le coefficient d'activité molaire moyen de l'électrolyte, et a_{+-}^θ est une constante qui a la dimension réciproque d'une concentration ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion du sel qui est généralement mesuré est lié à \mathcal{D} par la relation suivante :

$$D_2 = \mathcal{D} \frac{c_{tot}}{c_0} \left(1 + \frac{d \ln(f_{+-})}{d \ln(m)} \right) \quad \text{III.7}$$

γ_{+-} est ici le coefficient d'activité molal moyen, et m est la molalité. L'indice 2 fait référence à la phase constituée de la solution (l'indice 1 fait référence aux phases solides dans le paragraphe c). En exprimant le gradient de potentiel électrochimique μ_e en termes de gradient de concentration, il vient :

$$\frac{\mathcal{D} c_{tot}}{\nu R T c_0} c_{i,2} \nabla \mu_e = D_{i,2} \left(1 - \frac{d \ln(c_0)}{d \ln(c_{i,2})} \right) \nabla c_{i,2} \quad \text{III.8}$$

Ainsi dans le cas de la cellule lithium-ion, les flux d'espèces chimiques s'écrivent:

$$\begin{aligned} N_+ &= -\nu_+ D_{i,2} \nabla c_{i,2} + \frac{i_2 t_+}{z_+ F} \\ N_- &= -\nu_- D_{i,2} \nabla c_{i,2} + \frac{i_2 t_-}{z_- F} \end{aligned} \quad \text{III.9}$$

Le bilan de masse général s'écrit:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + \underbrace{\mathcal{R}_i}_{\substack{\text{production} \\ \text{(dans les réactions} \\ \text{chimiques homogènes)}}} \quad \text{III.10}$$

accumulation flux net entrant

Dans le cas particulier des cellules lithium-ion :

$$\frac{\partial c_{i,2}}{\partial t} = \nabla \left[D_{i,2} \left(1 - \frac{d \ln(c_0)}{d \ln(c_{i,2})} \right) \nabla c_{i,2} \right] - \frac{i_{i,2} \nabla t_+}{z_+ v_+ F} \quad \text{III.11}$$

Dans l'équation III.11, l'indice i désigne le domaine où est calculée la concentration en cations ($i = n$, pour l'électrode négative, s , pour le séparateur et p , pour l'électrode positive). Dans ce bilan de masse, le terme source n'est pas nul (second terme du membre de droite dans l'équation III.11). Le terme source est issu de la théorie de John Newman sur l'électrode poreuse [25]. Il permet de simuler l'insertion ou la désinsertion (en fonction du signe de la densité de courant) des cations Li^+ dans le matériau actif de l'électrode. Dans les électrodes, il existe donc une relation entre la densité de courant à l'interface solide-électrolyte et la densité de courant dans l'électrolyte :

$$A_{s,i} i_{loc,i} = -\nabla i_{i,2} \quad \text{III.12}$$

Avec $S_{a,i}$ la surface spécifique définie comme suit :

$$A_{s,i} = \frac{3\varepsilon_{i,1}}{R_{p,i}} \quad \text{III.13}$$

Ainsi, en respectant l'électroneutralité à l'interface solide-électrolyte, en tenant compte de la porosité de l'électrode, et prenant le nombre de transport constant et égal à 0,363 ([104], [105], [106], [107], entre autres), le bilan de matière adimensionné en espace s'écrit :

$$e_i \varepsilon_{i,2} \frac{\partial c_{i,2}}{\partial t} + \nabla \left[-\frac{D_2^{eff}}{e_i} \nabla c_{i,2} \right] = \frac{\delta_i A_{s,i} i_{loc}}{F} (1 - t_+) \quad \text{III.14}$$

Il faut noter que la porosité des électrodes est constante au cours du temps. En effet, la réaction électrochimique n'a pas lieu dans les pores, mais bien dans le matériau actif, c'est-à-dire dans la phase solide. Les pores de l'électrode ne sont donc pas comblés par la réaction chimique. La porosité de l'électrode permet en réalité d'augmenter la surface active où a lieu le transfert de charge. La demi-réaction d'insertion qui prend place à l'une des électrodes est la suivante:



Dans l'équation III.15, θ_1 désigne un site vacant dans la structure cristalline de l'électrode considérée.

Les conditions aux limites appliquées à ce bilan de matière sont les suivantes :

- La continuité aux interfaces électrodes/séparateur est assurée puisque la solution n'est qu'un seul et unique domaine
- Le flux de matière est nul aux interfaces pores d'électrodes/collecteurs de courant, puisque ces derniers sont des matériaux non-poreux (il n'y a pas de solution dans les collecteurs de courant).
- La densité locale de courant est nulle dans le séparateur, car il n'y a pas d'interface solide/solution d'échange de cations Li^+ .

La concentration initiale en solution est identique dans les trois domaines (pores des électrodes négative et positive et pores du séparateur) et sera définie dans la suite.

Le bilan de matière dans la solution est maintenant établi. Lors du déplacement des cations Li^+ en solution, la charge électrique est aussi transférée. La modélisation du transfert de charge dans la solution est l'objet du paragraphe suivant.

b) Transfert de charge dans la solution

Dans la solution électrolytique, la charge est transférée en raison de la loi d'Ohm locale, à laquelle est ajouté un terme tenant compte des gradients de concentration en cations Li^+ dans la solution :

$$i_{i,2} = -\kappa^{\text{eff}} \nabla \phi_{i,2} + \frac{\kappa^{\text{eff}} R_g T}{F} \left(1 + \frac{d \ln(f)}{d \ln(c_{i,2})} \right) (1 - t_+) \nabla \ln(c_{i,2}) \quad \text{III.16}$$

Cette équation peut être réarrangée mathématiquement, en prenant en compte le caractère poreux des électrodes, et en adimensionnant l'espace :

$$\nabla \left\{ -\frac{\kappa^{\text{eff}}}{e_i} \nabla \phi_{i,2} + \frac{\kappa_D}{e_i} \cdot \frac{\nabla c_{i,2}}{c_{i,2}} \right\} = A_{s,i} i_{\text{loc}} \delta_i \quad \text{III.17}$$

Avec :

$$\kappa_D = \kappa^{\text{eff}} \cdot \frac{2R_g T}{F} \left(1 + \frac{d \ln(f)}{d \ln(c_{i,2})} \right) (1 - t_+) = \kappa^{\text{eff}} \cdot \frac{2R_g T}{F} \cdot \xi(c_{i,2}, T) \quad \text{III.18}$$

Les conditions aux limites appliquées à loi d'Ohm dans la solution sont les suivantes :

- Il y a conservation de la charge électrique aux interfaces entre les électrodes et le séparateur.
- La variation du potentiel est nulle aux interfaces électrodes/collecteurs de courant, puisque ces derniers sont des matériaux non-poreux (il n'y a pas de solution dans les collecteurs de courant). Les collecteurs de courant conduisent le courant par conduction directement par l'interface avec le matériau actif solide de l'électrode.
- La densité locale de courant est nulle dans le séparateur, car il n'y a pas d'interface d'échange de cations Li^+ solide/solution.
- Le terme en dérivée de logarithme népérien est simulé par l'intermédiaire de la conductivité diffusionnelle κ_D (voir Chapitre I.III.), qui sera calculée à partir d'une corrélation issue de [104].

Initialement, le potentiel en phase liquide est pris nul dans les trois domaines.

c) Transfert de charge dans la phase solide

Le transfert de charge dans la phase solide suit une loi d'Ohm locale. L'espèce mobile dans les électrodes est l'électron. Ainsi, cette loi d'Ohm adimensionnée est définie comme suit :

$$\nabla \left(-\frac{\sigma_i^{\text{eff}}}{e_i} \nabla \phi_{i,1} \right) = -A_{s,i} i_{\text{loc}} \delta_i \quad \text{III.19}$$

Les conditions aux limites appliquées à loi d'Ohm dans les matériaux actifs des électrodes sont les suivantes:

- à l'interface entre le collecteur de courant en cuivre/électrode négative, le potentiel est égal au potentiel en circuit ouvert [105] (corrigé avec la température par un développement de Taylor au premier ordre [108]) de l'électrode considérée (équation III.20).
- à l'interface entre l'électrode positive/collecteur de courant en aluminium, le flux est égal à la densité de courant appliquée à l'accumulateur.
- aux interfaces électrodes/séparateur, le flux est nul, car le matériau constituant le séparateur est considéré comme un isolant électrique parfait. La charge passe uniquement par la solution.

Les potentiels dans les matériaux actifs de chaque électrode sont corrigés avec la température par un développement de Taylor au premier ordre [108], [80] :

$$U_{ref,i} = U_{ocv,i}(\chi_i) + (T - T_{ref}) \frac{\partial U_{ocv,i}}{\partial T}(\chi_i) \quad \text{III.20}$$

Les deux courbes de potentiel en circuit ouvert ont été mesurées à 25°C, qui correspond à la valeur du paramètre T_{ref} .

L'utilisation est définie comme le rapport entre la concentration instantanée en cations Li^+ à la surface des particules d'une électrode, et la concentration maximum en cations Li^+ que peut contenir cette électrode. Dans le cas d'une décharge de l'accumulateur, l'utilisation de l'électrode positive augmente, tandis que celle de l'électrode négative diminue.

$$\chi_i = \frac{c_{i,surf}}{c_{i,max}} \quad \text{III.21}$$

Quand l'utilisation atteint son minimum ou son maximum (compris entre 0 et 1), l'électrode est complètement chargée ou déchargée.

d) Interface solide/solution

Le transfert de charge à l'interface entre la solution et les particules solides des matériaux d'insertion est généralement modélisé à l'aide d'une relation de type Butler-Volmer (cela est vrai pour l'ensemble des auteurs cités dans ce chapitre, même si Colclasure *et al.* [106] a également essayé de simuler des mécanismes réactionnels). Ainsi, la densité locale de courant est décrite par la relation III.22 :

$$i_{loc,i} = i_{0,i} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{a,i} \eta_i F}{R_g T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{c,i} \eta_i F}{R_g T}\right) \right] \quad \text{III.22}$$

Dans la relation de Butler-Volmer (équation III.22) ci-dessus, la surtension d'activation est donnée par :

$$\eta_i = \phi_{i,1} - \phi_{i,2} - U_{ref,i}(\chi_i) \quad \text{III.23}$$

La densité de courant d'échange joue le rôle de constante cinétique pour la demi-réaction électrochimique à l'électrode considérée, mais aussi de lien pour le transport de matière et le transfert de charge entre la phase solide des électrodes et la solution ([65], [66], entre autres).

$$i_{0,i} = F k_i c_{i,2}^{\alpha_{a,i}} (c_{i,1,max} - c_{i,1,surf})^{\alpha_{a,i}} c_{i,1,surf}^{\alpha_{c,i}} \quad \text{III.24}$$

La constante de vitesse de réaction k_i peut éventuellement suivre une loi de type Arrhenius pour laquelle l'énergie d'activation et la valeur $k_{ref,i}$ à la température de référence T_{ref} sont fournies en annexe (ANNEXE V. page 223).

La façon de définir la densité de courant d'échange peut varier en fonction des auteurs. Certains utilisent une valeur constante pour la densité de courant d'échange de chaque électrode (Prada *et al.* [109]), et d'autres utilisent des corrélations pour la constante de réaction par exemple, comme Safari *et al.* [110].

e) Calcul des sources de chaleur pour le modèle thermique 3D

C'est dans le modèle électrochimique macroscopique que sont calculées les sources de chaleur qui interviennent dans le modèle.

La chaleur générée au sein de l'accumulateur est présente sous deux formes :

- La première est assimilée à de l'effet Joule dans la cellule électrochimique;

- Et la seconde correspond à la chaleur générée par les demi-réactions d'insertion/désinsertion dans les électrodes.

$$q_i = q_{EJ,i} + q_{rea,i} \quad \text{III.25}$$

Dans le modèle présenté ici, deux sources sont à l'origine de la chaleur issue de l'effet Joule:

- la chaleur ohmique, liée au transfert de la charge au travers des différents matériaux et phases de la cellule électrochimique;
- la chaleur d'activation générée à l'interface entre les particules d'électrodes et la solution.

$$q_{EJ,i} = q_{ohm,i} + q_{act,i} \quad \text{III.26}$$

Avec

$$q_{ohm,i} = \frac{\sigma_i^{eff}}{e_i^2} \nabla \phi_{i,1} \nabla \phi_{i,1} + \frac{\kappa_i^{eff}}{e_i^2} \nabla \phi_{i,2} \nabla \phi_{i,2} + \kappa_D \frac{\kappa_i^{eff}}{e_i^2} \frac{\nabla c_{i,2}}{c_{i,2}} \nabla \phi_{i,2} \quad \text{III.27}$$

Et

$$q_{act,i} = A_{s,i} i_{loc,i} (\phi_{i,1} - \phi_{i,2} - U_{ref,i}(\chi_i)) \quad \text{III.28}$$

La chaleur de réaction s'écrit :

$$q_{rea,i} = A_{s,i} i_{loc,i} T \frac{\partial U_{ocv,i}}{\partial T}(\chi_i) \quad \text{III.29}$$

La dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température est assimilable à une variation d'entropie liée aux réactions dans les électrodes.

Dans le cas du modèle thermique 3D, chacune des trois puissances volumiques est ensuite multipliée par le volume dans lequel elle intervient en tenant compte de son appartenance à la fraction liquide ou solide. Les puissances obtenues sont ensuite définies comme des variables globales, c'est-à-dire qu'elles peuvent intervenir dans n'importe lequel des trois modèles, et leur moyenne est réalisée sur le domaine où elles sont calculées. Ces trois puissances sont finalement sommées et divisées par le volume apparent de l'accumulateur de façon à définir le terme de source de chaleur.

1.2. Modèle microscopique

L'intérêt principal du modèle microscopique réside dans le calcul de la concentration de surface des particules de chaque électrode. Cela est nécessaire car elle intervient dans le calcul de l'utilisation de l'électrode (équation III.21). L'utilisation des électrodes est indispensable à l'interpolation de la valeur du potentiel en circuit ouvert et de variation d'entropie instantanés. Ce modèle simule la diffusion de matière dans les électrodes, de façon simplifiée, à l'aide de la loi de Fick.

Le modèle est bidimensionnel en coordonnées cartésiennes :

- Dans l'épaisseur de l'électrode (direction x), la diffusion est négligée, mais cette direction permet de prendre en compte les variations du flux de masse surfacique dans l'épaisseur de l'électrode (issu du modèle macroscopique), qui sert de condition limite à la surface des particules.
- La coordonnée y est dédiée à la diffusion monodirectionnelle dans les particules, constituant l'électrode, supposées sphériques. Le système de coordonnées est rapporté dans un plan cartésien à la dimension d'une particule (avec les changements de variable $r_i^* = r_i/R_{pi}$).

Il est ainsi possible de prendre en compte le fait que la concentration de surface en Li^+ varie d'une particule à l'autre dans l'électrode (et de retransmettre cette donnée au modèle macroscopique). C'est aussi le cas du flux de masse transféré, en raison des gradients de concentration dans l'électrode (Figure III.3).

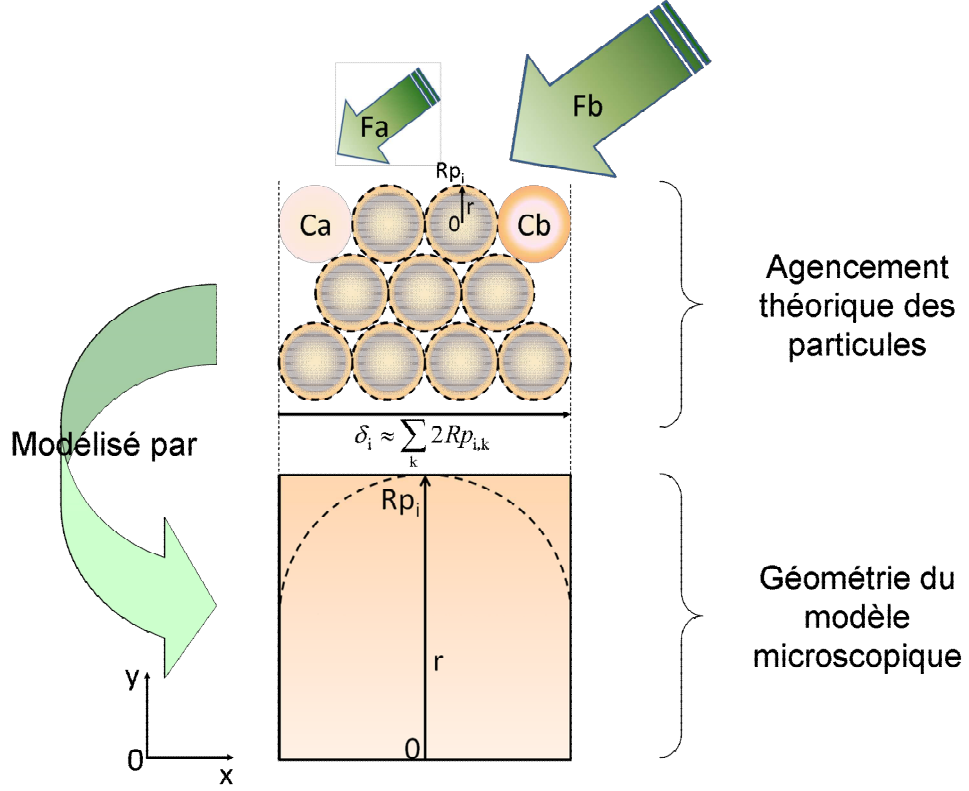


Figure III.3: Superposition particule/électrode pour le modèle de diffusion dans le matériau actif. Les flux de matière ($F_b > F_a$, par exemple) à l'interface particule/solution et la concentration de surface ($C_b > C_a$, par exemple) peuvent varier d'une particule à l'autre. δ_i est l'épaisseur de l'électrode, qui est la somme des diamètres des particules k d'une couche.

Dans l'électrode i , la loi de diffusion adimensionnée s'écrit comme suit :

$$r_i^{*2} R_{p,i} \frac{\partial c_{i,1}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_i^*} \left(- \frac{r_i^{*2} D_{i,1}}{R_{p,i}} \frac{\partial c_{i,1}}{\partial r_i^*} \right) = 0 \quad \text{III.30}$$

Dans le modèle microscopique, il est supposé que les électrodes sont composées de particules sphériques de dimensions identiques. Le rayon des particules est pris égal au rayon moyen des particules constituant l'électrode.

Dans ce modèle, il est considéré que le flux de masse n'est appliqué qu'à l'interface entre le solide et la solution. Dans la direction verticale, une condition de symétrie est appliquée au centre de la particule ($r_i^* = 0$), donc le flux de matière est nul. A la surface des particules ($r_i^* = 1$), le flux de matière (i_{loc}/F) calculé dans le modèle macroscopique est appliqué. La concentration de surface est renvoyée dans le modèle macroscopique pour calculer l'utilisation de chaque électrode.

1.3. Modèle thermique

Dans ce chapitre, deux méthodes ont été utilisées pour simuler le comportement thermique de l'accumulateur Li-ion.

La première méthode consiste à calculer la température selon une dimension, directement dans le modèle électrochimique macroscopique. La seconde méthode permet de calculer le champ de température en 3D dans un modèle utilisant des propriétés thermiques globales. La source de chaleur est importée du modèle P2D (équations III.27 à III.29).

I.3.1. Equation de la chaleur 1D intégrée au modèle électrochimique macroscopique

Dans un premier temps l'équation de la chaleur est résolue dans le modèle électrochimique P2D (dont les résultats sont fournis dans le paragraphe II.). Cela permet d'obtenir un ordre de grandeur de la température, et c'est ce qui est souvent réalisé dans la littérature ([35], [79], [111], entre autres).

$$\rho_i c_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda_i \nabla T) = q_i \quad \text{III.31}$$

L'inconvénient majeur de ce type de modèle réside dans la définition des conditions aux limites. En effet, une condition limite, adiabatique (flux nul) ou de convection naturelle, est généralement appliquée sur la frontière entre les matériaux actifs des électrodes et les collecteurs de courant. L'équation III.32 traduit la condition limite de convection sur la face des collecteurs de courant (en annulant le second terme, la condition adiabatique est obtenue) :

$$-\lambda_{i,norm} \nabla T|_{\text{limite}} = h(T - T_{amb}) \cdot \mathbf{u}_{norm} \quad \text{III.32}$$

Dans l'équation III.32, \mathbf{u}_{norm} est un vecteur normal à la limite considérée.

Les hypothèses de flux nul ou convectif aux frontières matériaux actifs/collecteurs de courant ont peu de sens physique. En effet, l'enroulement des électrodes induit une répétition de la cellule électrochimique simulée dans l'épaisseur de l'accumulateur. Un échange thermique intervient donc entre les différents motifs de la cellule électrochimique dans l'épaisseur de l'accumulateur.

Cependant ce type de modèle a été testé pour vérifier l'ordre de grandeur des sources de chaleur calculées.

I.3.2. Modèle thermique 3D

L'accumulateur est modélisé à l'échelle 1. Dans le but de limiter le nombre d'éléments dans lequel le calcul est réalisé, et ainsi diminuer le temps de calcul, des symétries sont utilisées pour réduire le domaine d'étude à 1/8 de l'accumulateur.

Deux accumulateurs ont été modélisés de cette manière:

- L'accumulateur LiFePO₄/Graphite généralement appelé LFP prismatique (Chapitre III.III.)
- L'accumulateur LiMn₂O₄/Graphite communément appelé LMO prismatique (ANNEXE XII.)

Une distinction est réalisée entre ces deux accumulateurs : la plupart des caractéristiques à l'intérieur de l'enveloppe du premier sont inconnues car il s'agit d'un accumulateur du commerce qui n'a pas pu être ouvert. Le second a été fabriqué au CEA donnant l'accès à l'ensemble des paramètres de conception de l'accumulateur.

Les géométries appliquées pour la modélisation de chacun des deux accumulateurs sont fournies dans les parties spécifiques. Les propriétés thermiques équivalentes utilisées dans les simulations y sont également données. L'anisotropie de la conductivité thermique est prise en compte de façon globale. Elle provient principalement de l'enroulement (ou empilement) des matériaux constituant l'accumulateur (Figure III.4):

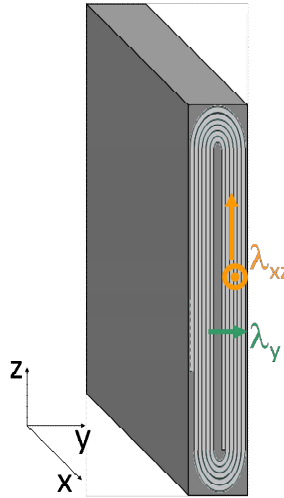


Figure III.4: Mise en évidence du caractère anisotrope de la conductivité thermique dans l'accumulateur Li-ion

La Figure III.4 met en évidence le caractère anisotrope des accumulateurs Li-ion. Dans les directions coplanaires aux couches de matériaux, la conductivité thermique est plus élevée que dans la direction normale. En effet, dans ce sens, le flux de chaleur traverse des couches de différents matériaux plus ou moins bons conducteurs thermiques. En raison du nombre de couches successives, la résistance de contact entre les différentes épaisseurs n'est pas négligeable, bien qu'elle soit limitée par la solution électrolytique, et l'effet de la compression mécanique. Dans le modèle la courbure des électrodes est négligée dans l'évaluation des conductivités thermiques équivalentes.

En trois dimensions, le développement du laplacien dans l'équation III.31 pour prendre en compte l'anisotropie de l'accumulateur Li-ion s'écrit :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \left[\lambda_{xz} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_{xz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] = \dot{q} \quad \text{III.33}$$

Mises à part les symétries, les conditions aux limites consistent en l'application d'un coefficient d'échange thermique sur la paroi de l'accumulateur.

I.4. Propriétés physico-chimiques de la solution électrolytique

Les corrélations utilisées pour modéliser les propriétés physico-chimiques de la solution électrolytique sont décrites en annexe ANNEXE III. Page 217).

I.5. Prise en compte de la porosité et de la tortuosité des matériaux sur les propriétés physicochimiques

La correction des propriétés des matériaux en raison de leur porosité et de leur tortuosité est donnée en annexe (partie ANNEXE IV. page 222).

II. Modèle 1D LiMn_2O_4 /Graphite

Dans cette partie, les phénomènes électrochimiques sont simulés à partir du modèle P2D, classique. De façon à simplifier l'approche du couplage thermique, la température moyenne est estimée dans la partie macroscopique du modèle P2D.

Ce premier modèle a pour but de tester le comportement qualitatif du modèle. Il a été réalisé dans un premier temps sur une cellule Li-ion de type LiMn_2O_4 /graphite de 11,5 Ah décrite dans la littérature pour laquelle l'ensemble des paramètres étaient fournis [112]. Le paramétrage du modèle est donné en annexe (paragraphe ANNEXE VI. page 224). Les résultats présentés dans cette partie ne sont pas confrontés aux résultats expérimentaux.

Le modèle donne une première série de résultats inhérents aux trois types de phénomènes qu'il permet de coupler. Les premiers résultats concernent la partie électrique, puis la partie chimique sera décrite avant le développement des données thermiques.

II.1. *Résultats électriques*

Le transfert de charge est calculé aussi bien dans les matériaux que dans l'électrolyte intervenants dans la cellule électrochimique. Le potentiel électrique de la phase solide est décrit en premier, avant de considérer le mouvement des charges dans la solution.

II.1.1. *Potentiel en phase solide*

Le modèle développé permet d'obtenir le potentiel de la cellule à chaque instant. Il est ainsi possible de connaître la tension de la cellule au cours de la sollicitation.

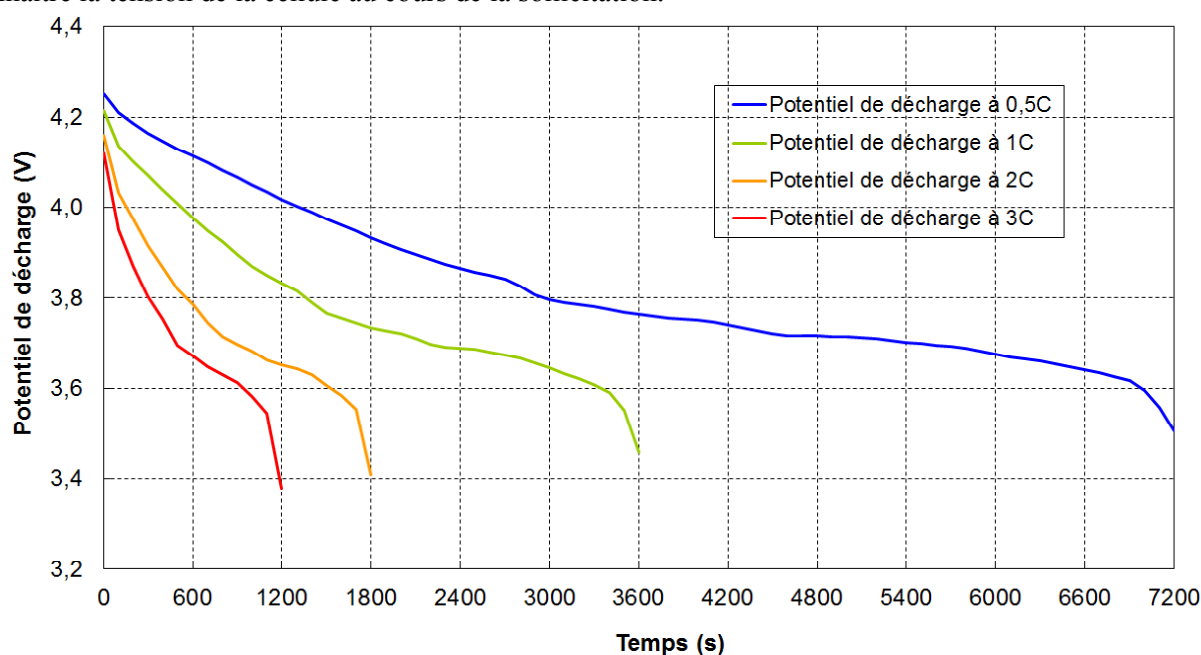


Figure III.5 : Potentiel de la cellule simulée lors de décharges galvanostatiques de 0,5C à 3C

La Figure III.5 présente la tension délivrée par la cellule pour un courant de sollicitation constant égal à sa capacité nominale (courbe verte), puis pour la moitié, le double et le triple de cette valeur. Plus la sollicitation est forte, plus la décharge est courte, mais elle induit une plus grande chute de tension : en fin de décharge à 0,5C, le potentiel vaut 3,51 V, contre 3,38 V à 3C. *A priori* un accumulateur LMO peut être déchargé de 4,1 V à 2,8 V (valeurs au-delà desquelles l'accumulateur est sur-sollicité, ce qui peut entraîner son endommagement).

L'allure de la courbe de potentiel de la Figure III.5 ressemble à la courbe type de la tension de décharge d'un accumulateur Li-ion. Cela signifie, qu'elle commence avec une pente, relativement forte, suivie d'une décroissance plus faible (il s'agit presque d'un palier dans le cas des accumulateurs LFP/Graphite), qui s'étend sur environ 90% du temps de décharge, auquel succède une nouvelle rupture de pente brutale générant une forte décroissance du potentiel sur une courte durée.

Les fluctuations de la tension liées aux variations du potentiel en circuit ouvert sont particulièrement visibles pour les quatre régimes de sollicitation.

II.1.2. Potentiel en solution électrolytique

Le potentiel de la phase liquide varie lui aussi au cours de la décharge. En effet, dans la solution contenue dans les pores de l'électrode négative, la quantité de cations Li^+ augmente, tandis que du côté positif, elle diminue en raison du transfert avec la matrice solide. Il y a donc une différence entre le nombre de charges dans la solution entre les deux électrodes, et la densité de courant y est différente. Cet écart génère alors une différence de potentiel en phase liquide d'une électrode à l'autre.

Le potentiel électrique dans la solution électrolytique est tracé à différents instants pour une décharge galvanostatique à 0,5C (Figure III.6a)) et à 3C (Figure III.6b)) :

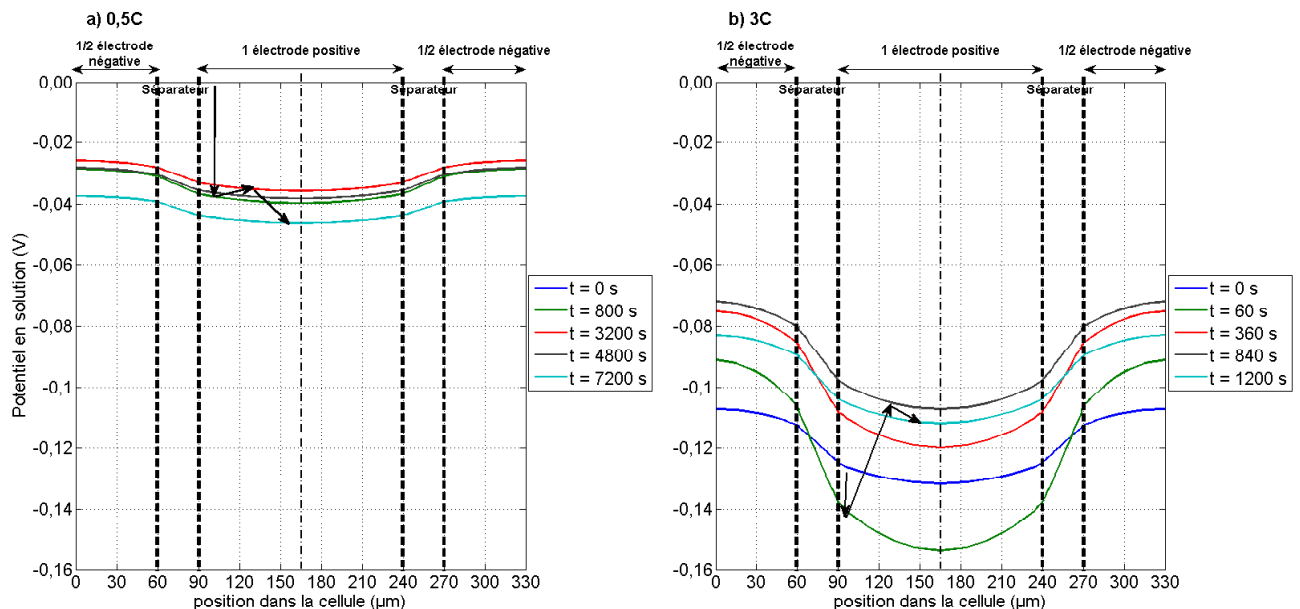


Figure III.6 : Potentiel en solution à différents instants pour une sollicitation à a) 0,5C, et b) 3C

Dans les électrodes le profil de potentiel ressemble à une parabole. Il est engendré par l'apport de charges du graphite à l'électrolyte dans l'électrode négative, et de l'insertion des cations en Li^+ dans le matériau actif de l'électrode positive, d'une part, et en raison des conductivités ionique et diffusionnelle de la solution

électrolytique d'autre part. L'amplitude de la différence de potentiel du côté positif est légèrement supérieure à celle générée à l'électrode négative puisqu'elle est de 10,0 mV contre 8,9 mV au bout de 600 s (par exemple, sur le graphique Figure III.6b)) pendant la sollicitation à 3C. Cette légère différence permet de voir l'effet de la conductivité électrique de la phase solide des électrodes. La conductivité de l'électrode négative vaut 100 S.m^{-1} contre $3,8 \text{ S.m}^{-1}$ à l'électrode positive (Tableau AN. VI. 1, ANNEXE VI. page 224). Cela met en évidence l'interaction électrique entre le solide et la solution. A 0,5C, le même comportement est observable, avec un niveau moyen du potentiel plus élevé (-30 mV contre -100 mV à 3C), et des amplitudes pour les variations de potentiel nettement plus faibles. Le courant que doit fournir l'accumulateur est six fois plus faible ce qui se traduit par de plus faibles variations du potentiel dans la solution.

Dans le séparateur, le profil du potentiel électrique dans la solution est linéaire en raison de la conservation de la charge d'une part, et de la résistance de la solution au transfert de charge dans les pores d'autre part. Un écart de potentiel électrique de 19,1 mV est constaté dans l'épaisseur du séparateur à 600 s de décharge à 3C. C'est dans le séparateur que les variations de potentiel en solution sont les plus importantes tout au long de la décharge.

La chute de potentiel est très forte dans les premiers instants (30,8 mV dans le séparateur à 60 s, courbe jaune au trait épais) à 3C puis le niveau du potentiel remonte et l'amplitude des variations diminue. Ce comportement est mis en évidence par la barrière énergétique qui doit être dépassée pour la mise en place du transfert de charge, et donc l'effet de la surtension d'activation. Cet effet est la manifestation la plus visible de l'utilisation l'équation de Butler-Volmer dans le modèle. Le retour à des profils de potentiel de plus faible amplitude après l'activation s'explique par la dépendance à la température des propriétés physiques de l'électrolyte (ANNEXE III. page 217). Les propriétés de l'électrolyte varient dans un premier temps en raison du développement d'un gradient de concentration dans la cellule électrochimique (déplacement horizontal des points par rapport à la concentration initiale sur les graphiques de la Figure AN. III. 1 à la Figure AN. III. 3 de l'ANNEXE III. page 217). Ensuite les valeurs de la conductivité ionique, du coefficient de diffusion dans la solution, et de la fonction $\xi(c, T)$ intervenant dans la conductivité diffusionnelle, suivent une progression verticale sur le graphique, soit une augmentation, mais cette fois-ci liée à la hausse de la température. C'est donc les corrélations utilisées pour décrire les propriétés de la solution, qui par leur augmentation avec la température, font que l'amplitude des variations de concentrations diminue au cours du temps une fois le phénomène d'activation réalisé.

Les résultats concernant le comportement électrique de l'accumulateur montrent que sa réponse en tension est principalement liée à l'allure de la courbe du potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive en fonction de son utilisation. Par ailleurs, la tension de coupure de fin de décharge de 2,8 V n'est pas atteinte dans la gamme d'utilisation des électrodes fournie dans la littérature, quelque soit la sollicitation. L'accumulateur peut donc théoriquement continuer à fonctionner plus longtemps, bien que la pente de la courbe en fin de sollicitation soit très forte. Le paramétrage du modèle n'est donc pas optimal. En ce qui concerne le comportement de la solution, l'influence de la concentration à son égard n'est absolument pas négligeable, puisqu'elle intervient dans le terme lié à la conductivité diffusionnelle.

II.2. Comportement chimique :

Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, le comportement du potentiel en solution est influencé par les échanges de matière entre les deux électrodes par le biais de l'électrolyte.

II.2.1. Concentration de Li^+ en solution

Le fait d'appliquer une sollicitation à la cellule électrochimique, génère une différence de potentiel entre ses bornes. Dans la solution, la charge dont il était question précédemment (paragraphe II.1.) est transportée par des particules de matières (cations Li^+). La différence de potentiel électrique induite par la sollicitation en courant crée une différence de potentiel électrochimique entre les deux électrodes. C'est cette différence de potentiel électrochimique qui génère le mouvement des cations dans la solution électrolytique (équation III.1). Ainsi au cours de la sollicitation, la concentration en Li^+ dans la solution est amenée à varier au cours du temps. En raison de l'échange d'ions à la frontière entre l'électrolyte et le matériau solide, la concentration en lithium dans le matériau actif des électrodes varie elle aussi. Les variations de concentration en cations seront décrites en phase liquide, avant d'être présentées dans la phase solide.

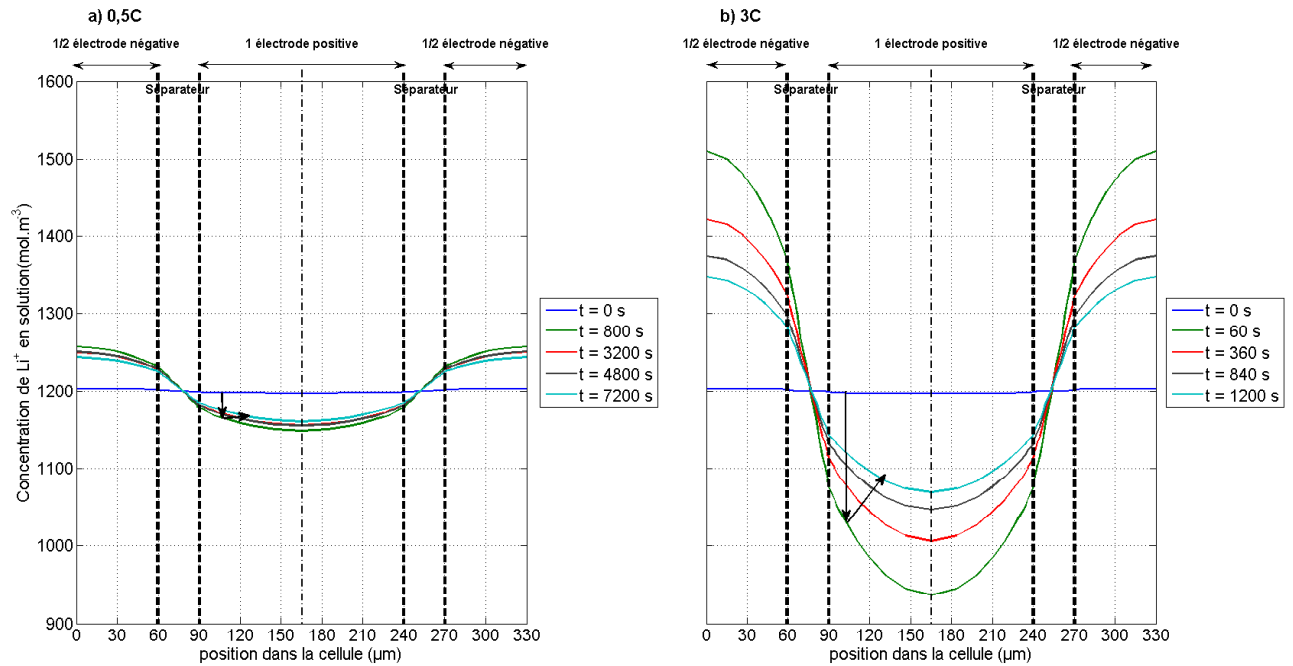


Figure III.7: Profils de concentration en Li^+ dans la solution à différents instants pour une sollicitation galvanostatique à a) 0,5C et b) 3C

La concentration en lithium dans la solution suit le même comportement que le potentiel électrique. C'est-à-dire que des profils de concentration paraboliques s'établissent dans les électrodes en raison du transfert des cations du graphite vers la solution à l'électrode négative, et de la solution vers le LMO à l'électrode positive. L'amplitude de la concentration induite par le fort courant de la sollicitation à 3C (jusqu'à 1500 mol.m^{-3} dans l'électrode négative) est plus importante que celle générée à 0,5C (environ 1250 mol.m^{-3}). La variation de concentration est linéaire dans le séparateur, puisqu'il n'y a ni génération, ni consommation de cations Li^+ dans ce domaine. A 0,5C, la variation de concentration moyenne dans l'épaisseur du séparateur est de 45 mol.m^{-3} , contre 181 mol.m^{-3} à 3C. La constante de vitesse de réaction à la température de référence est plus élevée à l'électrode positive qu'à l'électrode négative, ce qui implique un transfert de matière plus rapide à travers l'interface électrolyte/matrice solide. A 3C l'amplitude de la variation de la concentration à l'électrode positive (moins 138 mol.m^{-3} à 60 s, par rapport à la concentration initiale) est légèrement plus faible (en valeur absolue) qu'à l'électrode négative (plus 143 mol.m^{-3} à 60 s, par rapport à la concentration initiale). Ce comportement change à partir de 180 s, instant où la variation de concentration devient légèrement plus faible à l'électrode positive qu'à l'électrode négative (en moyenne 5 mol.m^{-3} de différence). En effet, à partir de cet instant, la variation de concentration est plus faible à l'électrode positive favorisant le coefficient de diffusion des cations relativement à l'électrode négative. Par ailleurs, la température augmente fortement à

3C, augmentant la valeur de la constante cinétique de la réaction surfacique qui est déjà plus élevée à 25°C du côté positif par rapport au côté négatif. Comme cela a été expliqué pour le potentiel électrique, l'écart à la concentration initiale est très fort en début de décharge, en raison de la barrière énergétique qui doit être dépassée, puis il diminue au fur et à mesure du temps. Les corrélations de Valøen et Reimers [104] permettent d'optimiser la dépendance des propriétés physico-chimiques de la solution vis-à-vis de la concentration et de la température (en particulier la seconde, une fois que la réaction est activée).

II.2.2. Concentration de Li^+ dans les matériaux actifs des électrodes

En raison de la matière transportée à l'interface entre la solution et le matériau actif, la concentration en cations Li^+ dans la phase solide varie également. Cet aspect est modélisé à l'aide du modèle microscopique (paragraphe I.2. page 104). En raison du caractère 2D du modèle microscopique, des visualisations sont tracées sur la Figure III.8 (solicitation à 0,5C) et la Figure III.9 (solicitation à 3C) :

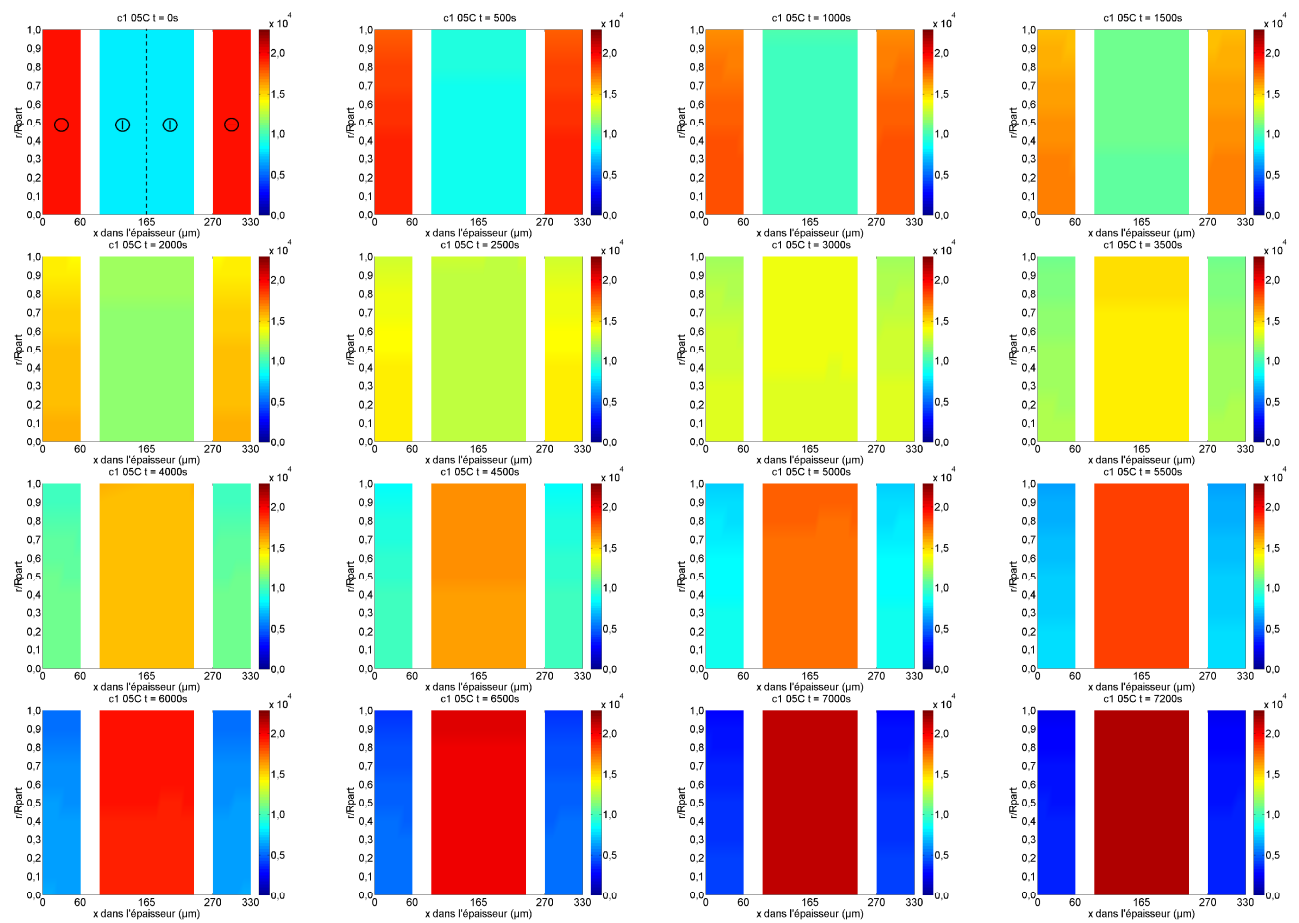


Figure III.8 : Visualisation de la concentration en Li^+ dans les électrodes à 0,5C, à différents instants pendant la décharge

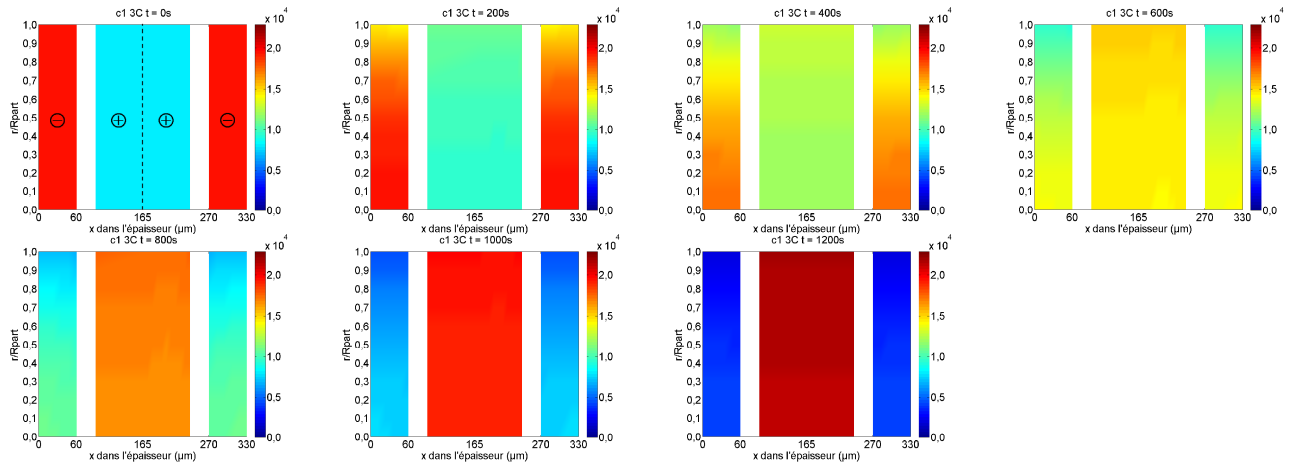


Figure III.9 : Visualisations de la concentration en Li^+ dans les électrodes à 3C, à différents instants pendant la décharge

Les visualisations de la Figure III.8 et de la Figure III.9 présentent la diffusion du lithium du matériau actif d'une électrode vers l'autre. Les demi-électrodes négatives se situent dans les zones où x est compris entre 0 et 60 μm , et 270 et 330 μm (zones notées \ominus sur la visualisation à l'instant initial). La zone centrale représente les deux demi-électrodes positives (zones notées \oplus). Les visualisations montrent particulièrement bien qu'à l'initialisation du calcul, la concentration en Li^+ dans l'électrode positive est faible (région bleue), tandis que l'électrode négative est presque totalement remplie (régions rouges). Au fur et à mesure de la décharge, l'électrode négative se vide et les cations vont s'insérer dans l'électrode positive. Sur les visualisations, cela se traduit par une inversion des couleurs, en fin de décharge, entre les zones négatives (concentration plus faible, la zone est devenue bleue) et la zone positive (concentration plus élevée, la zone est devenue rouge). A 3C (Figure III.9), les variations de la concentration en Li^+ sont qualitativement plus importantes qu'à 0,5C, et elles évoluent plus vite. Par exemple à 1000 s, la différence de concentration dans une particule de l'électrode négative entre le centre et la surface est d'environ 5000 mol.m^{-3} à 3C, contre approximativement 1000 mol.m^{-3} à 0,5C. Les visualisations montrent clairement que la diffusion a lieu principalement verticalement, c'est-à-dire dans la direction radiale des particules. Une variation de la concentration selon x est très légèrement visible, particulièrement à 3C, car elle est plus importante qu'à 0,5C. Les particules de l'électrode positive proches du séparateur ont une concentration légèrement plus importante que celles situées au niveau du collecteur de courant (axe de symétrie des visualisations). Pour les électrodes négatives, la variation de la concentration dans l'épaisseur n'est quasiment pas visible, mais la concentration est très légèrement plus faible à l'interface avec le séparateur. Cela traduit bien les variations du flux de matière (et donc de la densité locale de courant) dans l'épaisseur des électrodes. Il s'agit de la conséquence de l'hétérogénéité du flux de matière surfacique dans l'épaisseur de l'électrode en raison des paramètres qu'il fait intervenir (équation III.24). Cette remarque concorde avec les résultats obtenus pour la concentration en solution.

Cette partie a très clairement montré l'interaction entre la concentration en cations Li^+ dans la solution et le potentiel électrique, qui présentent des profils d'allures semblables. Par ailleurs le calcul de la concentration dans la solution est aussi influencé par le transport de matière à l'interface solide-électrolyte. La loi de Fick utilisée pour modéliser la diffusion des cations Li^+ dans le matériau actif est assez approximative, et ne permet absolument pas de caractériser les mécanismes réels intervenant lors du phénomène d'insertion. Pour simuler de façon réaliste la diffusion dans les solides constituant les électrodes, il faudrait prendre en compte l'élasticité ou les différentes interactions intervenant sur les liaisons chimiques du matériau. Un tel modèle serait très complexe à mettre en œuvre, et nécessiterait des durées de calcul relativement longues par

rapport à celles du modèle présenté ici (de l'ordre de la quinzaine de minutes pour le modèle 1D, de deux heures pour le modèle 3D avec un maillage grossier, et d'une semaine avec le maillage plus fin).

II.3. Température

La température influence un certain nombre de paramètres comme les propriétés de diffusion, la conductivité ionique, et la cinétique de la réaction. Ce paramètre joue donc un rôle important sur le comportement électrochimique de la cellule Li-ion.

Cependant l'électrochimie en retour influence la température en générant de la chaleur au sein de la cellule en raison des sources de chaleur citées précédemment (Chapitre III.I.1.1. e)).

La chaleur dégagée par les mécanismes électrochimiques, fait évoluer la température au sein de l'accumulateur. L'ajout de l'équation de la chaleur dans le modèle permet d'estimer la température à chaque instant. En raison de la faible épaisseur dans laquelle l'équation de la chaleur est calculée, la température est relativement uniforme dans toute la cellule électrochimique. La température est donc tracée sur la Figure III.10 pour quatre régimes de sollicitation :

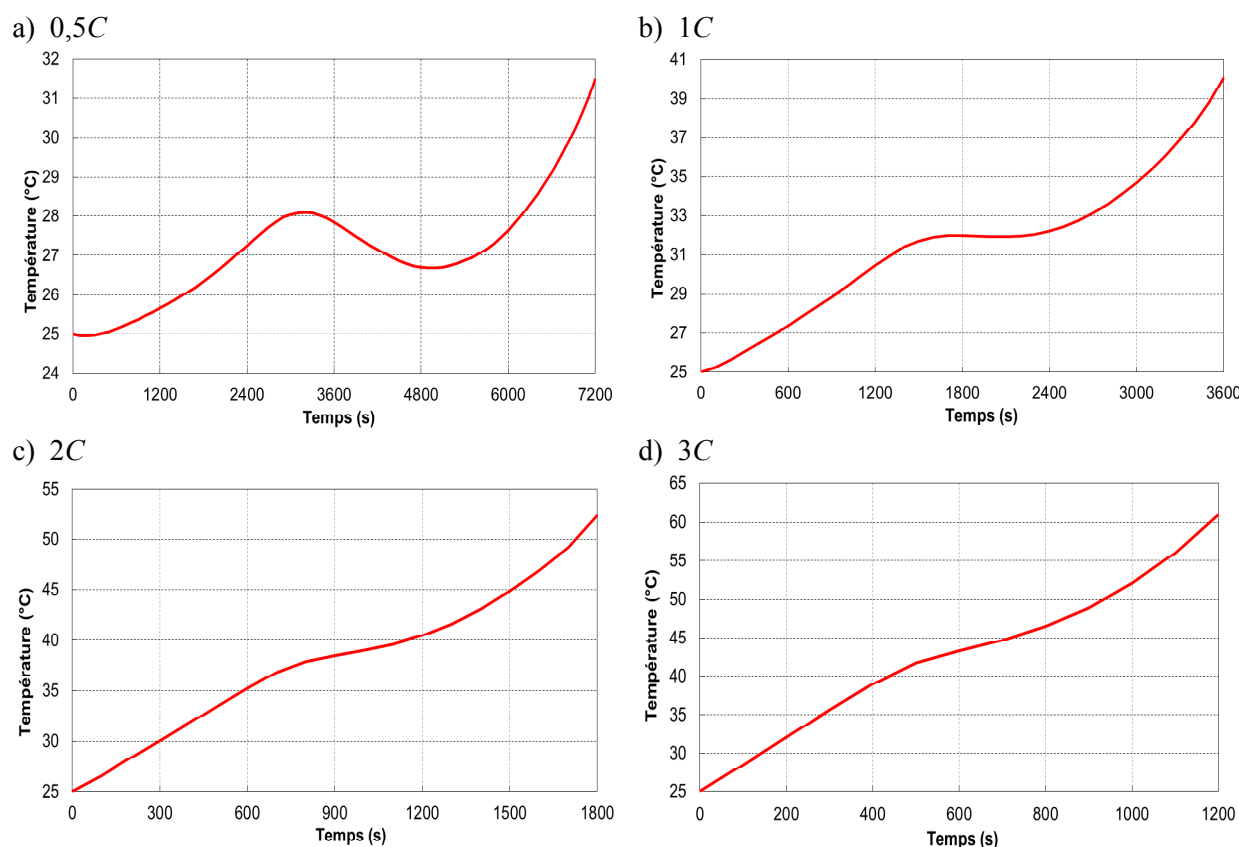


Figure III.10: Evolution de la température pour des simulations de décharges galvanostatiques à différents régimes de sollicitation

La Figure III.10 représente l'évolution de la température pour quatre décharges de sollicitation croissante. D'un point de vue qualitatif, l'évolution des quatre courbes en fonction de la sollicitation appliquée est très satisfaisante : l'atténuation des changements de pentes, liés à la chaleur de réaction lorsque le régime augmente, est constatée visuellement. C'est typiquement le reflet des relevés de mesures expérimentales. La température tracée sur la Figure III.10a) atteint une valeur finale (31,5°C) plus faible que pour les quatre autres graphiques, puisque la sollicitation en courant est plus basse. Les effets liés à la chaleur de réaction

sont particulièrement visibles, car la courbe passe par un maximum (28,1°C, à 3200 s) suivi d'un minimum (26,7°C à 5000 s). Bien que le changement de pente soit toujours visible pour les autres régimes de sollicitations (Figure III.10b-d)), il s'atténue lorsque le courant soutiré de l'accumulateur augmente. A 3C (Figure III.10d)), il n'est presque plus visible, car les deux sources de chaleur de type effet Joule prédominent. La température finale à 3C vaut 61,00°C, ce qui est juste au-dessus de la limite préconisée par les constructeurs.

En conclusion, du point de vue de l'évolution de la température et de l'ordre de grandeur atteint pour les différents régimes de sollicitation, le modèle, bien que ses résultats ne soient pas confrontés à des mesures expérimentales, fonctionne de façon cohérente avec le comportement thermique des accumulateurs Li-ion décrit dans la littérature.

III. Modèle 3D de l'accumulateur LFP prismatique LiFePO₄/Graphite

L'accumulateur LFP prismatique a été développé au DEHT (Département de l'Electricité et de l'Hydrogène pour les Transports) du CEA Grenoble. Etant donné l'approximation des résultats obtenus pour l'accumulateur LMO prismatique (ANNEXE XII. page 244), il est important de vérifier la capacité du modèle à calculer correctement la tension et la température de paroi d'un accumulateur en sollicitation.

III.1. Paramètres d'entrée du modèle thermo-électrochimique pour l'accumulateur LFP prismatique

L'accumulateur LFP prismatique est un accumulateur présentant une capacité nominale de 17 Ah. La littérature étant assez riche en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques du LiFePO₄, mais aussi du graphite, une étude bibliographique est proposée en annexe (ANNEXE VII. page 227). Elle permet de mettre en évidence, la diversité des valeurs utilisées pour caractériser ce matériau dans la modélisation.

III.2. Paramètres retenus pour la modélisation de l'accumulateur LFP prismatique

L'ensemble des paramètres retenus pour modéliser l'accumulateur LFP prismatique sont fournis en annexe, au paragraphe ANNEXE VIII. page 232.

III.3. Géométrie prise en compte pour le modèle 3D thermique LFP prismatique

Dans l'accumulateur LFP prismatique, l'enroulement des électrodes est réalisé autour d'une plaque (inerte d'un point de vue électrochimique). La géométrie utilisée pour le modèle thermique est schématisée sur la Figure III.11 :

a) Symétrie et conditions aux limites b) Zone d'application de la puissance volumique

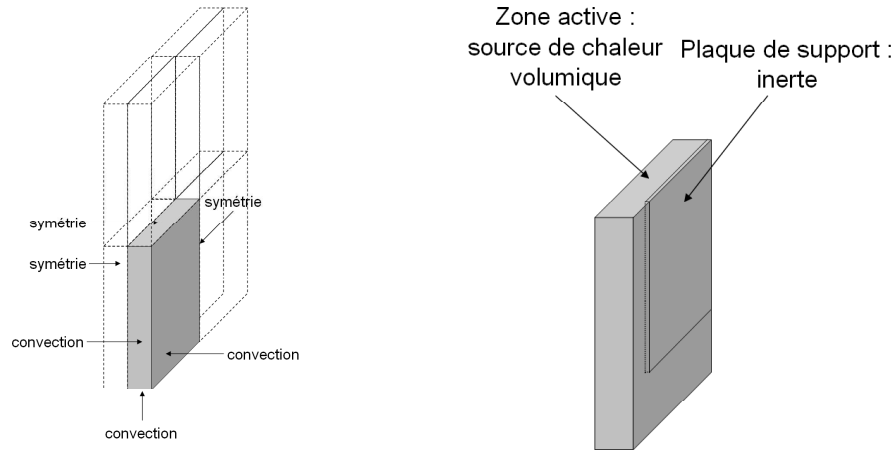


Figure III.11 : Géométrie du modèle thermique 3D de l'accumulateur LFP prismatique

L'utilisation de cette géométrie devrait permettre d'affiner les résultats numériques.

Les décharges réalisées sur cet accumulateur ont été effectuées en convection naturelle. Le coefficient d'échange thermique utilisé dans les simulations est pris constant et égal à $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

III.4. Résultats en décharges galvanostatiques

Dans cette partie, les simulations thermo-électrochimiques concernent essentiellement des sollicitations de décharges galvanostatiques. Les résultats obtenus avec la partie électrochimique (modèle P2D) du modèle seront présentés dans un premier temps pour des simulations isothermes, puis le modèle thermique 3D sera ajouté.

III.4.1. Modèle électrochimique isotherme

Dans le but de tester le modèle, il est nécessaire de comparer dans un premier temps la tension expérimentale à celle délivrée par un modèle électrochimique isotherme. Cette méthode permet d'obtenir un premier jeu de paramètres qui va ensuite être affiné à l'aide du modèle thermique.

La tension de la cellule est représentée pour trois sollicitations à courant constant de type $0,5C$, $1C$ et $2C$, pour lesquelles des données expérimentales étaient disponibles. Le graphique de la Figure III.12 compare les résultats aux simulations électrochimiques isothermes (à 20°C):

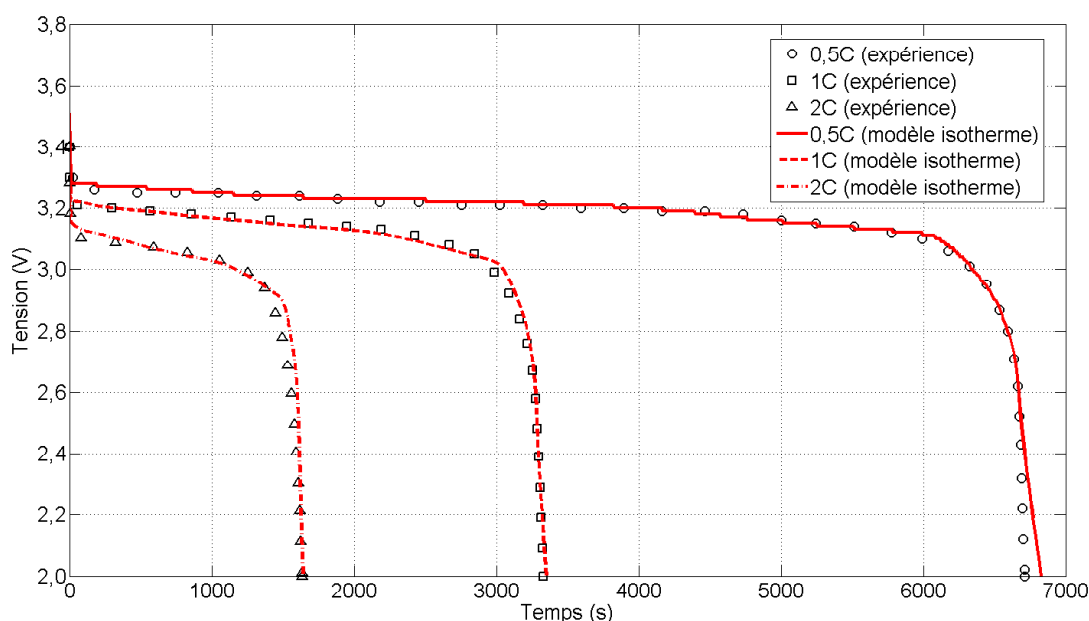


Figure III.12: Comparaison des résultats expérimentaux et des simulations électrochimiques isothermes pour la tension de la cellule LFP prismatique pour trois sollicitations galvanostatiques

La Figure III.12 montre qu'un très bon accord est obtenu par le modèle pour les trois régimes de sollicitations. Contrairement à l'accumulateur LMO prismatique, la sollicitation galvanostatique à 3C n'a pu être réalisée car la température de fin de décharge dépassait la température de 60°C, qui est la limite en termes de sécurité. La concordance entre les simulations et les mesures est particulièrement satisfaisante sur la région du palier de tension et sur la chute de tension en fin de décharge (sauf à 0,5C, où la courbe calculée dévie des résultats expérimentaux, certainement en raison de l'interpolation réalisée dans l'estimation du potentiel en circuit ouvert). En revanche, le modèle présente quelques lacunes au niveau des changements de pente, c'est-à-dire au début (pour un temps inférieur à 900 s) et juste avant la fin de la sollicitation (entre 5850 et 6350 s à 0,5C, 2830 s à 1C, et à 1370 s pour la sollicitation à 2C). Les résultats expérimentaux montrent quant à eux des courbures bien nettes. Cette différence montre que la diffusion, en particulier dans la matrice solide est assez mal simulée par le modèle (à l'heure actuelle, la modélisation de la diffusion dans le LiFePO_4 est le principal verrou limitant le bon fonctionnement des modèles [98]). Il est possible d'observer que cet effet est plus marqué avec les sollicitations plus élevées. Cependant ces résultats sont jugés suffisants pour ajouter le couplage du modèle avec le calcul de la température dans le but d'estimer celle-ci comparativement aux résultats expérimentaux. Le Tableau III-1 contient le paramétrage utilisé pour obtenir les résultats de la Figure III.12:

Paramètre	Sollicitation à 0,5C	Sollicitation à 1C	Sollicitation à 2C
Coefficient de diffusion à l'électrode positive ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,63.10^{-21}$	$3,20.10^{-21}$	$6,28.10^{-21}$
Conductivité électrique de l'électrode positive (S.m^{-1})	$1,20.10^{-2}$	$1,20.10^{-2}$	$1,50.10^{-2}$
Densité de courant d'échange à l'électrode positive (A.m^{-2})	$8,00.10^{-3}$	$8,00.10^{-3}$	$8,00.10^{-3}$
Surface spécifique de l'électrode négative (m^{-1})	$1,21.10^7$		

Tableau III-1 : Paramètres utilisés dans le modèle

Les valeurs répertoriées dans le Tableau III-1 sont issues d'une étude paramétrique, initiée à partir des valeurs dans la gamme de celles de la littérature, qui a permis de trouver le meilleur accord entre les résultats numériques et expérimentaux pour les trois sollicitations. Le coefficient de diffusion se situe dans la partie basse de la gamme proposée par la littérature (Tableau AN. VII. 1, ANNEXE VII. page 227). En effet, les utilisations minimale et maximale réelles de l'électrode LiFePO_4 ne sont pas connues pour l'élément LFP

prismatique, et les valeurs de la pleine échelle théorique, c'est-à-dire 0 et 1, ont été choisies. Réduire la gamme d'utilisation de l'électrode doit permettre de revenir à des valeurs du coefficient de diffusion plus proches des résultats de la littérature.

Deux raisons expliquent la nécessité d'utiliser plusieurs valeurs des paramètres du Tableau III-1 pour simuler les différents régimes de sollicitation. La première est le caractère isotherme du modèle. En effet, la dépendance des paramètres physico-chimiques à la température est souvent modélisée à l'aide de loi d'Arrhenius, et les valeurs augmentent en effet avec la sollicitation, ce qui confirme cette hypothèse. La seconde provient de la complexité de la modélisation du phénomène de diffusion dans l'électrode en LiFePO_4 [98]. Contrairement aux matériaux plus classiquement modélisés en électrochimie des batteries Li-ion (LiCoO_2 et LiMn_2O_4), il semble que l'électrode LiFePO_4 présente deux phases, l'une riche en lithium (LiFePO_4), et l'autre pauvre (FePO_4), dont la frontière est bien nette. Les modèles à particule unique (modèles S.P.), simulent parfois la diffusion par une configuration de type cœur-coquille pour reproduire cette discontinuité de la concentration ([113], [114], [115]). Des modèles de type domino-cascade sont parfois utilisés pour simuler la diffusion dans cette électrode [116]. Le modèle domino-cascade suggère l'expansion de la lithiation de proches en proches, c'est-à-dire que si une particule de FePO_4 contient du lithium, elle est dans la phase LiFePO_4 , et donc les particules situées à sa périphérie ont plus de chance d'être lithiées que les particules à proximité de sites pauvres en lithium. Cependant, les modèles cœur-coquille et domino-cascade sont parfois remis en cause par les expérimentateurs [117], [45]. En 2011, Delacourt et Safari [98], suggèrent qu'un modèle de type mosaïque est nécessaire pour simuler l'insertion des cations Li^+ dans la phase FePO_4 de l'électrode, c'est-à-dire qu'ils pensent qu'en fonction de la sollicitation, le diamètre des particules et donc la surface spécifique de l'électrode varient (ANNEXE VII. page 227). Bien que d'un point de vue mécanique, il semble difficile de comprendre cette variation de la dimension des particules, c'est l'hypothèse qui semble la plus proche des observations expérimentales. Ces dernières mettent en évidence l'utilisation de chemins préférentiels (ceux qui nécessitent le minimum d'énergie) par les cations Li^+ .

La densité de courant d'échange de l'électrode positive est faible comparativement à la valeur moyenne trouvée dans la littérature (Tableau AN. VII. 1, ANNEXE VII. page 227). La conductivité électrique de l'électrode positive est prise légèrement supérieure à la valeur la plus basse trouvée dans la littérature. La plupart des modèles de la littérature cités précédemment s'intéressent à des accumulateurs de puissance (électrodes de faible épaisseur), tandis qu'ici, il s'agit d'un accumulateur d'énergie, pour lequel les électrodes sont plus épaisses de façon à augmenter sa densité d'énergie. Lorsque l'épaisseur des électrodes augmente, certaines limitations notamment liées à la diffusion dans la solution peuvent survenir [73]. Par ailleurs, le LiFePO_4 utilisé dans l'accumulateur LFP prismatique est modifié, et il est donc possible que ses propriétés soient légèrement différentes de celles utilisées dans la littérature.

La surface spécifique de l'électrode négative est inférieure à celle qui serait obtenue si elle était calculée directement à partir de la donnée de fabrication. En effet, cette valeur est estimée avant la perte de capacité générée par le premier cycle en raison du plaquage du lithium à l'électrode négative. La surface spécifique perdue suite à ce phénomène est donc déduite (soit environ 10%). L'électrode négative est également surdimensionnée par rapport à l'électrode positive. Il y a environ 25% de surface active en plus, après la perte de capacité du premier cycle. Cette proportion de la surface spécifique a également été retirée, de façon à pouvoir utiliser des coefficients de diffusion dans l'ordre de grandeurs de ceux proposés dans la littérature. Le rayon des particules de l'électrode négative n'est en revanche pas affecté par ce phénomène. Cette hypothèse, bien que forte a permis de garder un coefficient de diffusion dans la gamme fournie par la littérature pour l'électrode négative. Le rayon moyen a donc été calculé à partir de la surface spécifique de l'électrode avant la perte de capacité liée au premier cycle.

Un jeu de paramètre étant déterminé à l'aide du modèle électrochimique, il est nécessaire de rajouter le modèle thermique pour l'affiner d'une part, et estimer la température d'autre part.

De façon à simplifier le paramétrage du modèle, les coefficients de diffusion des cations Li^+ dans les électrodes et les densités de courant d'échange (ou constantes de vitesse de réaction) ne sont pas thermo-dépendantes. Seules les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte sont variables en fonction de la concentration en cations Li^+ dans le solvant et de la température avec les corrélations issues de l'article de Valøen et Reimers [104].

III.4.2. Couplage des modèles électrochimique et thermique

Les résultats du modèle électrochimique ont permis de calculer les sources de chaleur qui doivent être injectées dans le modèle thermique. Ainsi les potentiels dans les matériaux actifs et dans la solution, permettent d'estimer les pertes ohmiques et la surtension d'activation de la réaction électrochimique, qui représentent les sources de chaleurs de type effet Joule. La chaleur de réaction est également calculée dans le modèle électrochimique car elle fait intervenir la densité locale de courant de chacune des électrodes. En raison des difficultés que représente la modélisation des accumulateurs $\text{LiFePO}_4/\text{Graphite}$, les résultats sont proposés graduellement, en fonction des étapes rencontrées pendant l'élaboration du modèle.

a) Conductivité électrique du LFP variable selon la sollicitation

En démarrant les simulations thermo-électrochimiques à partir du paramétrage obtenu par les simulations isothermes, il a été nécessaire de modifier les valeurs de la conductivité électrique de l'électrode positive en fonction du régime de sollicitation (Safari *et al.* [110] expliquent que la conductivité électrique du LFP peut suivre une loi de type Arrhenius). Les valeurs utilisées sont répertoriées dans le Tableau III-2 :

	Valeur de la conductivité électrique (S.m^{-1})
Sollicitation à 0,5C	$0,8.10^{-2}$
Sollicitation à 1C	$1,2.10^{-2}$
Sollicitation à 2C	$1,7.10^{-2}$

Tableau III-2 : Modification de la conductivité électrique de l'électrode positive

La tension de la cellule calculée par le modèle est comparée avec les résultats expérimentaux (Figure III.13) :

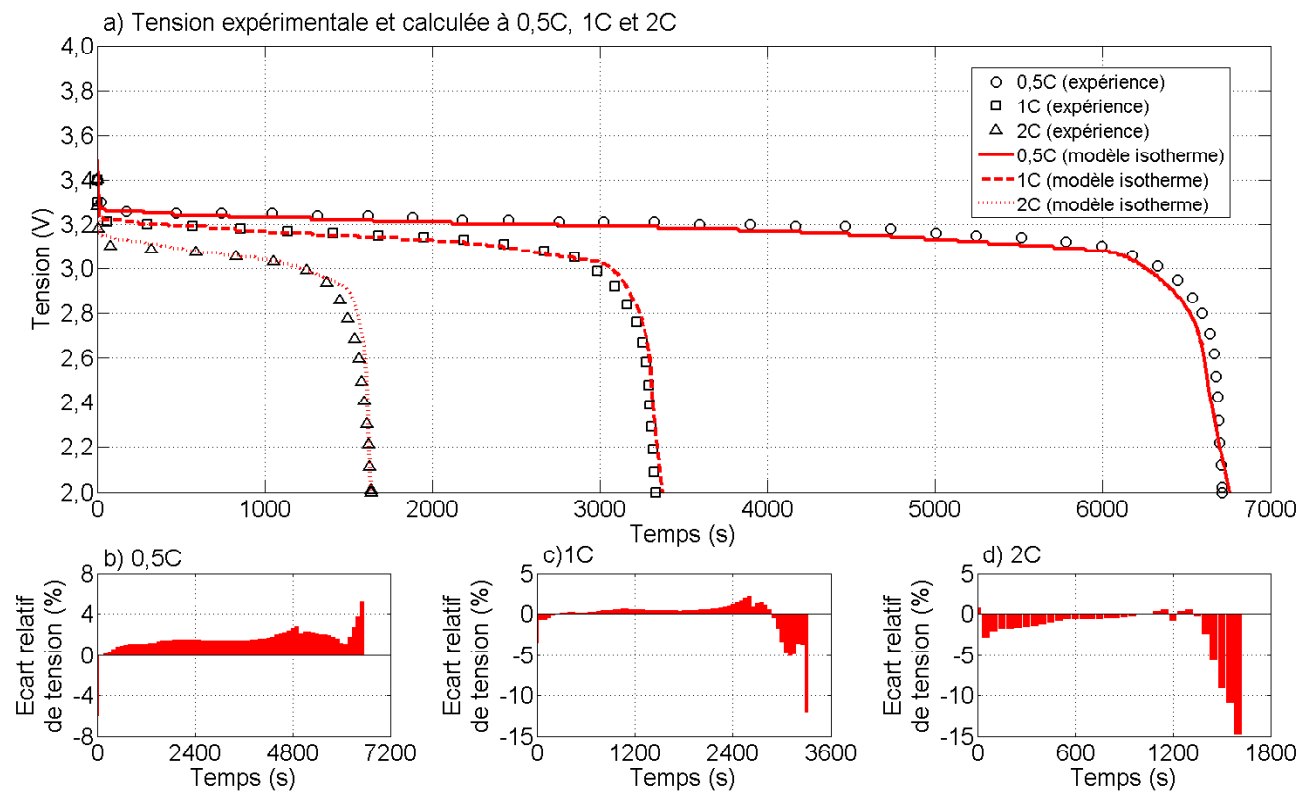


Figure III.13 : Comparaison de la tension mesurée et calculée pour des sollicitations galvanostatiques, accompagnée de l'écart relatif du modèle aux résultats expérimentaux

La Figure III.13a) compare les mesures expérimentales de la tension de l'accumulateur LFP prismatique, et la tension calculée par le modèle thermo-électrochimique. Un accord correct est obtenu pour les trois sollicitations. Par ailleurs, la comparaison est assez similaire aux résultats obtenus dans le cas isotherme. Cependant, à 0,5C, le modèle sous-estime les valeurs expérimentales car la conductivité électrique a été diminuée à ce régime pour améliorer le calcul de la température, mais l'écart reste inférieur à 3% sur une grande partie de la décharge (Figure III.13b)). Cet écart, d'amplitude acceptable a été généré volontairement car le modèle sous-estime, et représente assez mal la température à 0,5C, comparativement aux autres régimes de sollicitations (Figure III.14). L'écart s'amplifie en fin de décharge pour les trois modèles en raison de la pente presque verticale des courbes en fin de décharge (forte chute de tension). Cet écart atteint 15% en toute fin de sollicitation à 2C. A ce régime, l'augmentation de la conductivité électrique a permis d'affiner le modèle. Pour les trois sollicitations, l'écart est inférieur à 3% sur une majeure partie de la décharge, ce qui permet de valider la pertinence du modèle. Tout comme les résultats isothermes, la courbe de tension, est bien calculée numériquement au niveau du pallier et des écarts plus importants sont observés en début et en fin de sollicitation pour chaque régime simulé. Il semble qu'un modèle simple de diffusion utilisant la loi de Fick avec des coefficients de diffusion constants ne soit pas suffisant pour décrire finement la tension électrique de l'accumulateur.

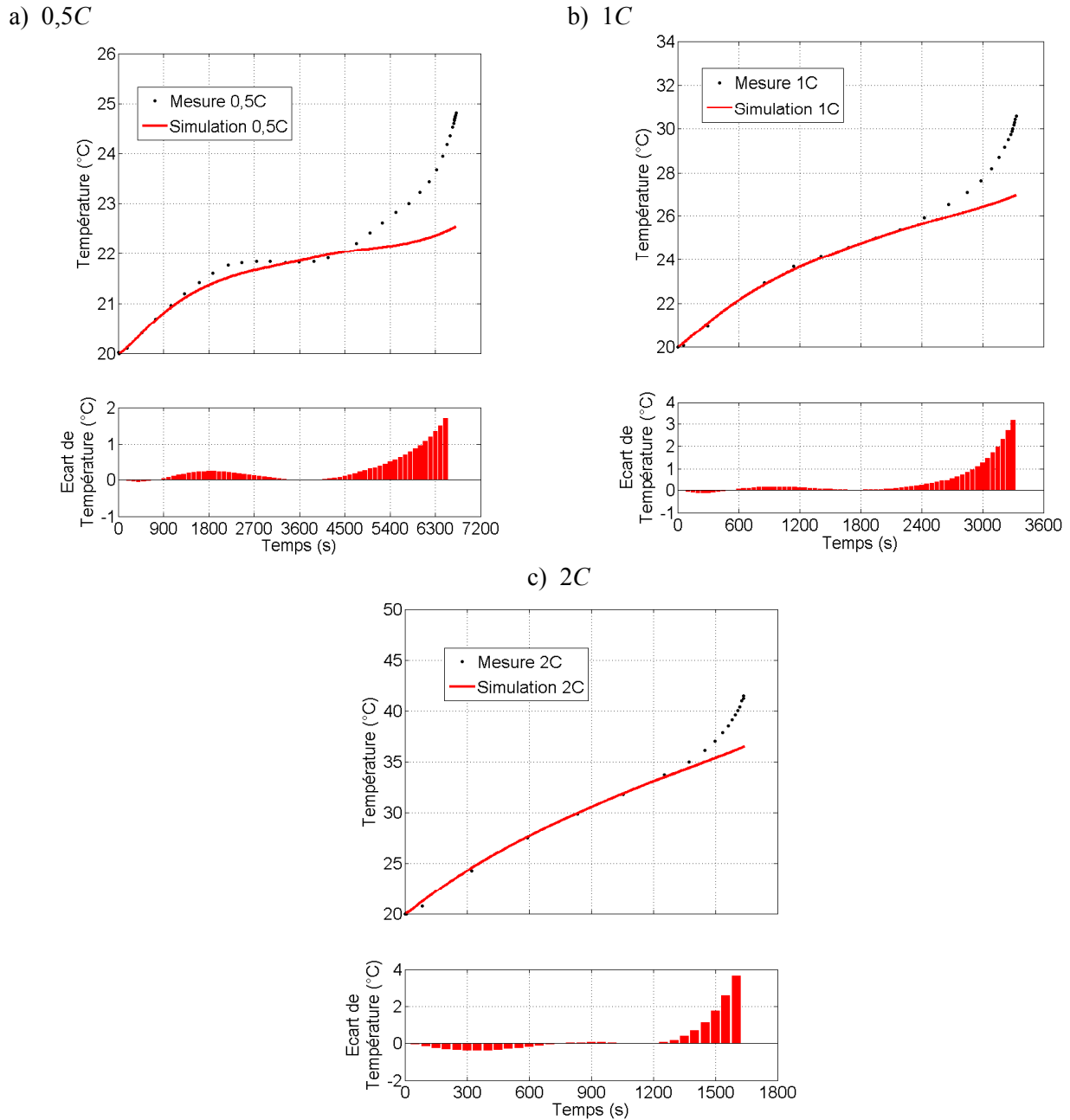


Figure III.14: Comparaison de la température pour trois sollicitations

La température mesurée au centre de la paroi de l'accumulateur LFP prismatique est tracée comparativement à la température calculée au même point par le modèle thermo-électrochimique pour des décharges galvanostatiques à 0,5C, 1C et 2C (Figure III.14). L'accord entre les mesures et la simulation de la sollicitation à 1C (Figure III.14b)) est très bon (l'écart est inférieur à 0,2°C) jusqu'à 2300 s de décharge, soit sur 70% de la durée sollicitation. Ensuite le modèle s'écarte des données expérimentales en restant inférieur, jusqu'à obtenir un écart de 3,6°C en fin de décharge. Le même comportement est observé à 2C, avec cette fois-ci un très bon accord jusqu'à 1320 s (l'écart est inférieur à 0,4°C), ce qui représente 80% de la durée de la décharge. A 0,5C, bien que l'ordre de grandeur soit correct jusqu'à 4500 s, les fluctuations de température ne sont pas correctement simulées par le modèle. Les courbes d'entropie de la littérature permettent d'obtenir un accord correct pour de fortes sollicitations, mais cela devient plus difficile dès lors que le courant électrique est plus faible.

L'écartement entre les valeurs calculées et les mesures expérimentales est lié au choix des données de la littérature pour les entropies des électrodes. Un second facteur intervient également : il s'agit de la diffusion dans l'électrode négative. En effet, l'utilisation de l'électrode négative vaut 0,15 à la fin du calcul. En reportant ce point sur la courbe d'entropie de l'électrode négative (Figure AN. IX. 2, ANNEXE IX. page 235), il est possible d'observer un effet exothermique pour cette abscisse, qui peut augmenter si l'électrode libère plus de cations Li^+ . Si l'électrode négative libère plus de cations, alors la température en fin de sollicitation augmentera pour les trois intensités de courant simulées, se rapprochant des résultats expérimentaux.

b) Effet de la variation des propriétés de l'électrode négative

En modifiant le coefficient de diffusion et la densité de courant d'échange de l'électrode négative, il est possible d'augmenter la température calculée en fin de décharge. En effet, diminuer la valeur du coefficient permet d'augmenter le gradient de concentration dans les particules de l'électrode, et ainsi diminuer un peu plus son utilisation en décharge. Cela permet d'utiliser la courbe d'entropie de Thomas et Newman [100] (Figure AN. IX. 2, ANNEXE IX. page 235), sur une plus grande gamme d'utilisation, couvrant l'ensemble du comportement exothermique de la réaction de désinsertion en fin de décharge. Le coefficient de diffusion de l'électrode négative est nouvellement défini par une fonction continue par morceaux (Figure III.15):

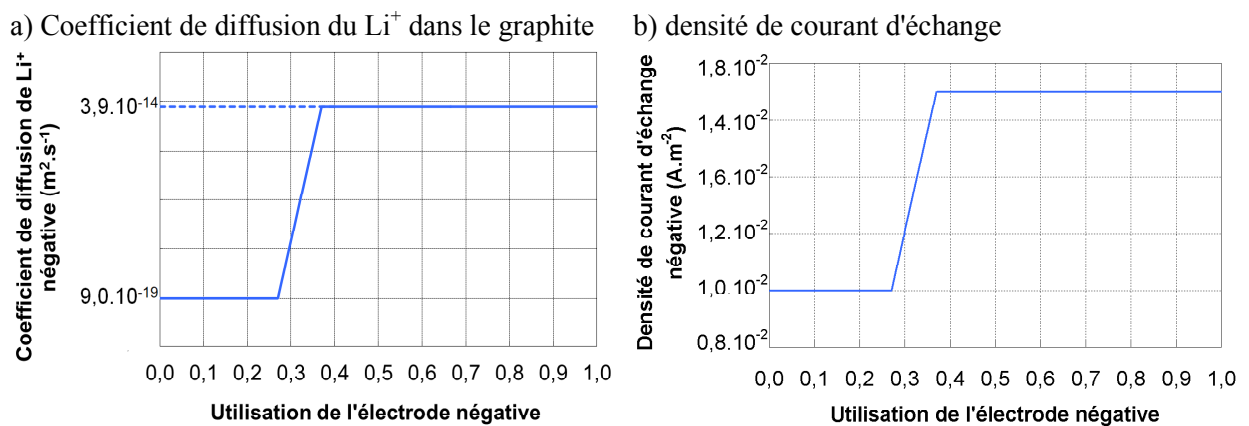


Figure III.15: Nouvelles propriétés variables de l'électrode négative

La fonction utilisée pour décrire le coefficient de diffusion ne représente bien évidemment pas la physique du phénomène de désinsertion dans l'électrode négative de façon rigoureuse. Cependant, garder une valeur constante n'a pas permis de diminuer suffisamment la concentration à la surface de la particule, même en prenant une valeur dans le bas de la gamme proposée par la littérature c'est-à-dire de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur n'a pas permis de générer un assez grand gradient de concentration dans les particules de graphite. En outre, l'utilisation d'un coefficient de diffusion constant reste une hypothèse très forte, et il n'est pas exclu que la diffusion soit plus faible aussi bien pour le graphite que pour un autre matériau d'insertion pour des utilisations proches des limites pour une électrode donnée. Par ailleurs, l'ordre de grandeur du changement de valeur est comparable à celui proposé par Joachin *et al.* [118] (Figure AN. VII. 3, ANNEXE VII. page 229). De façon à permettre au logiciel le calcul des propriétés, le changement de valeur peut être réalisé sur une gamme d'utilisation d'électrode comprise entre 0 et 0,1.

La fonction utilisée pour modifier la densité de courant d'échange à l'électrode négative n'a pas plus de sens physique que celle choisie pour le coefficient de diffusion. L'électrode positive pourrait éventuellement présenter une diminution de la densité de courant d'échange au fur et à mesure qu'elle se remplit (pour simuler le comportement décrit par Delacourt *et al.* [98]). L'électrode négative ayant tendance à se vider en décharge, cette hypothèse est très forte, mais elle permet d'affiner le modèle de façon considérable. Cette

hypothèse sera supprimée dans la partie suivante (Chapitre III III.4.2. c)). La variation de ces paramètres, repose sur des hypothèses très fortes, mais pour une sollicitation à 1C, cette méthode ne modifie pas la courbe de tension obtenue, et améliore grandement le calcul de la température en fin de sollicitation, en raison du prolongement du phénomène exothermique en fin de décharge, et de l'augmentation de la résistivité liée à la diminution de la densité de courant d'échange.

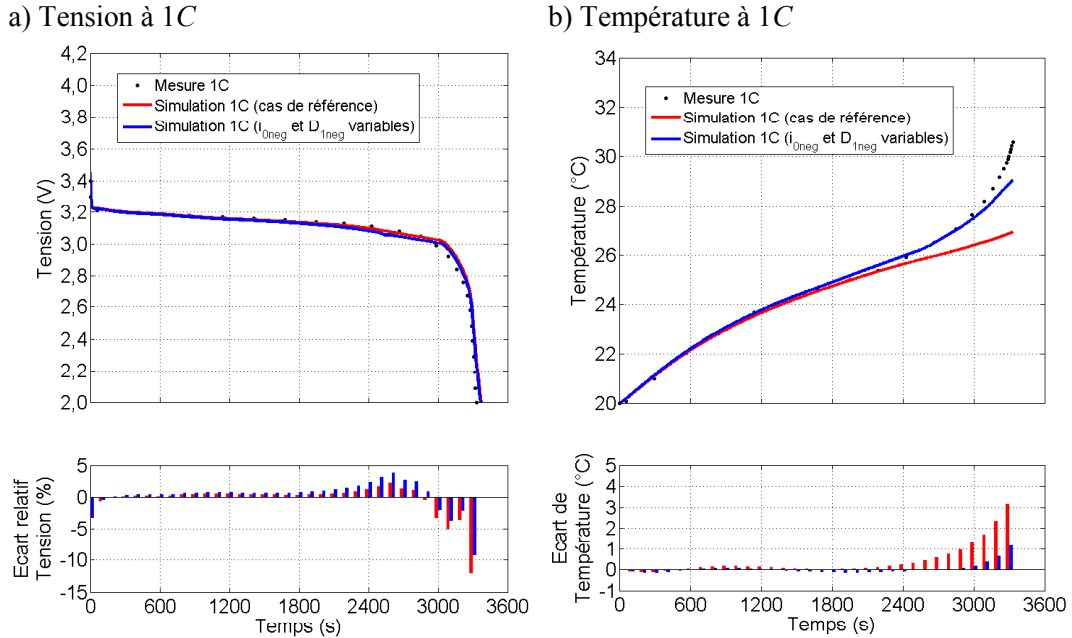


Figure III.16: Sollicitation galvanostatique à 1C avec la prise en compte de la variation du coefficient de diffusion et de la densité de courant d'échange de l'électrode négative

Les variations des paramètres de l'électrode négative permettent d'apporter une amélioration très nette au calcul de la température en particulier à la fin de la sollicitation. L'écart de température final est réduit de 58%, soit 1,5°C (Figure III.16b)). En revanche, la modification des paramètres augmente légèrement la différence de température entre 1800 et 2400 s. Cette amélioration du comportement thermique se fait au détriment de la tension calculée. L'écart de tension s'accroît particulièrement entre 1800 et 3000 s, où il est parfois doublé. La valeur de l'écart relatif reste cependant inférieure à 4% sur l'ensemble de la décharge, sauf en fin de sollicitation car la pente de la courbe de tension est très forte, ce qui induit un grand écart pour un faible décalage horizontal.

Les articles de la littérature décrivent généralement l'électrode positive LiFePO_4 comme le facteur limitant de la réaction électrochimique (comparaison du Tableau AN. VII. 1 et du Tableau AN. VII. 2, ANNEXE VII. page 227), en particulier en raison de son faible coefficient de diffusion et de sa mauvaise conductivité électrique. Dans la partie suivante (Chapitre III.III.4.2. c)), l'hypothèse réalisée sur le coefficient de diffusion de l'électrode négative est conservée, tandis que la densité de courant d'échange à l'électrode négative reprend une valeur constante égale à 0,02 A.m^{-2} .

c) Effet de la variation des propriétés de l'électrode positive

Dans cette partie, l'hypothèse concernant la densité de courant d'échange de l'électrode négative (paragraphe Chapitre III.III.4.2. b)) est supprimée, tandis que l'approximation réalisée sur son coefficient de diffusion à la Figure III.15a) et conservée. La comparaison du Tableau AN. VII. 1 et du Tableau AN. VII. 2 montre un comportement plus résistif de l'électrode positive en LiFePO_4 , par rapport à l'électrode négative en graphite. Ainsi, la variation des paramètres décrivant le comportement de l'électrode positive doit permettre

d'améliorer le calcul de la température de l'accumulateur, en conservant un caractère plus proche des considérations théoriques. La densité de courant d'échange appliquée à l'électrode positive est elle aussi une fonction continue par morceaux pour laquelle la transition des valeurs par le logiciel a été autorisée sur une gamme d'utilisation de l'électrode allant jusqu'à 0,1. Pour que le modèle fournisse des résultats corrects vis-à-vis des mesures expérimentales pour les différentes sollicitations galvanostatiques, la courbe de densité de courant d'échange diffère d'un régime de courant à l'autre (Figure III.17).

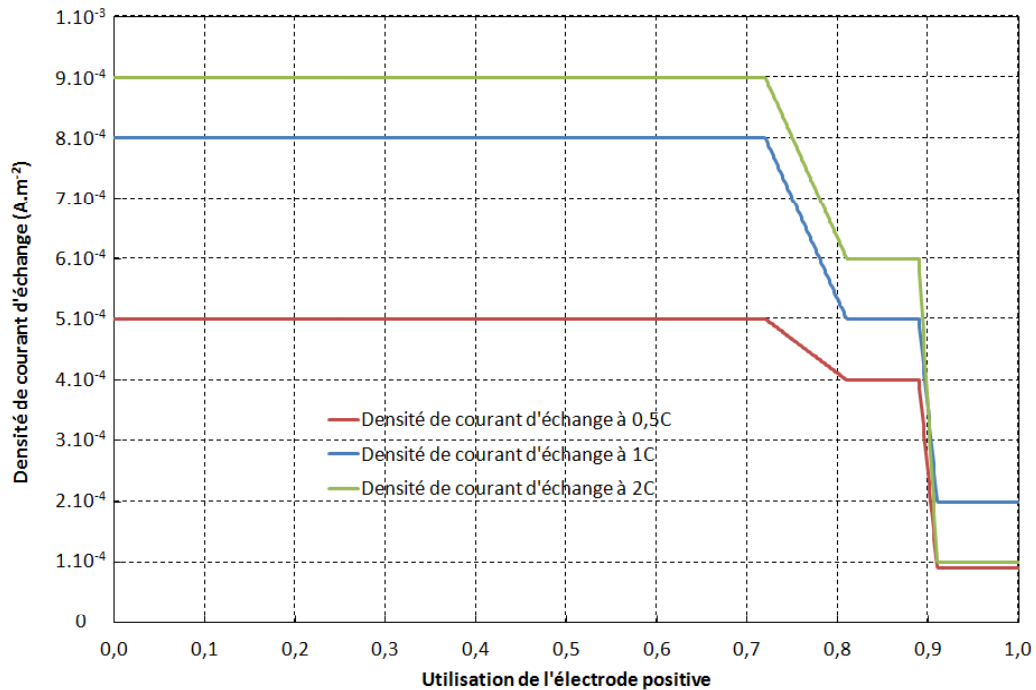
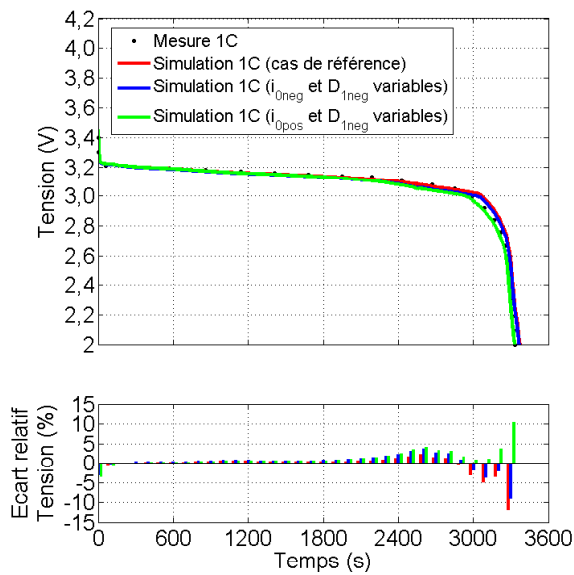


Figure III.17 : Densité de courant d'échange de l'électrode positive utilisée dans le modèle pour les trois régimes de sollicitation

La Figure III.17 présente la densité de courant d'échange pour les trois sollicitations galvanostatiques simulées. Le choix des valeurs a été fait en fonction de la diminution de l'écart entre les simulations et les résultats expérimentaux, en commençant par la sollicitation à 1C, c'est pourquoi la valeur finale à ce régime est légèrement plus élevée que pour les autres sollicitations. Les courbes n'ont pas de significations physiques en tant que telles, mais elles permettent cependant de montrer que la résistivité est plus forte pour les régimes plus faibles (la première valeur est fixée à $5.10^{-4} \text{ A.m}^{-2}$ à 0,5C, contre $9.10^{-4} \text{ A.m}^{-2}$ à 2C pour les fonctions continues par morceaux). Cette hypothèse est très forte, mais elle est utilisée pour simuler le comportement type mosaïque décrit par Delacourt *et al.* [98], bien que l'auteur estime que cette solution ne soit pas la plus adaptée. Elle permet cependant d'ajuster la température en plus de la tension dans le modèle, tandis que le modèle de Delacourt *et al.* [98] est isotherme.

Les résultats obtenus avec ces modèles de densités de courant d'échange sont présentés dans la suite, en premier lieu pour une décharge galvanostatique à 1C, pour laquelle d'autres modifications du modèle sont proposées, puis pour les deux autres régimes de sollicitation.

a) Tension à 1C



b) Température à 1C

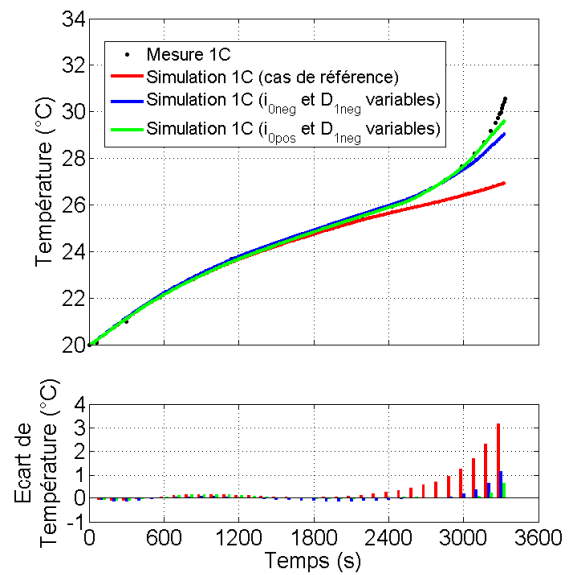


Figure III.18: Effet de la variation du coefficient de diffusion de l'électrode négative, et de la densité de courant d'échange de l'électrode positive pour en décharge galvanostatique à 1C

En modifiant la densité de courant d'échange de l'électrode positive (Figure III.18), et en la diminuant pour une utilisation élevée de l'électrode, il est ainsi possible de mieux évaluer le comportement thermique réel de l'accumulateur (Figure III.18b)). L'écart de température final (inférieur à 1°C) étant très nettement réduit par rapport au calcul avec une modification de la densité de courant d'échange à l'électrode négative (réduction de l'écart de la température finale de 67%). En revanche, l'écart par rapport aux données expérimentales est très faiblement augmenté entre 600 s et 1200 s en regard du calcul précédent, mais reste faible comparativement au résultat de la simulation à 1C sans propriétés physico-chimiques variables (courbe et histogramme rouges sur la Figure III.18). L'écart relatif calculé sur la tension devient très légèrement supérieur à celui estimé lors des modifications de l'électrode négative à partir de 2250 s.

d) Correction liée à la prise en compte de la longueur du séparateur pour une demi-cellule biface

Dans un accumulateur Li-ion, les dimensions du séparateur sont toujours surdimensionnées par rapport à celles des électrodes de façon à limiter les courts-circuits. Pour les accumulateurs dans lesquels les électrodes sont enroulées soit deux séparateurs sont utilisés, soit il n'y en a qu'un deux fois plus long que les électrodes qui entoure l'électrode positive biface de part et d'autre. C'est cette seconde solution qui est utilisée dans l'accumulateur LFP prismatique.

Jusqu'à présent toute la longueur du séparateur était utilisée dans le calcul des sources de chaleur, alors que seule la moitié intervient entre un collecteur de courant négatif et positif. Cette partie est dédiée à cette correction.

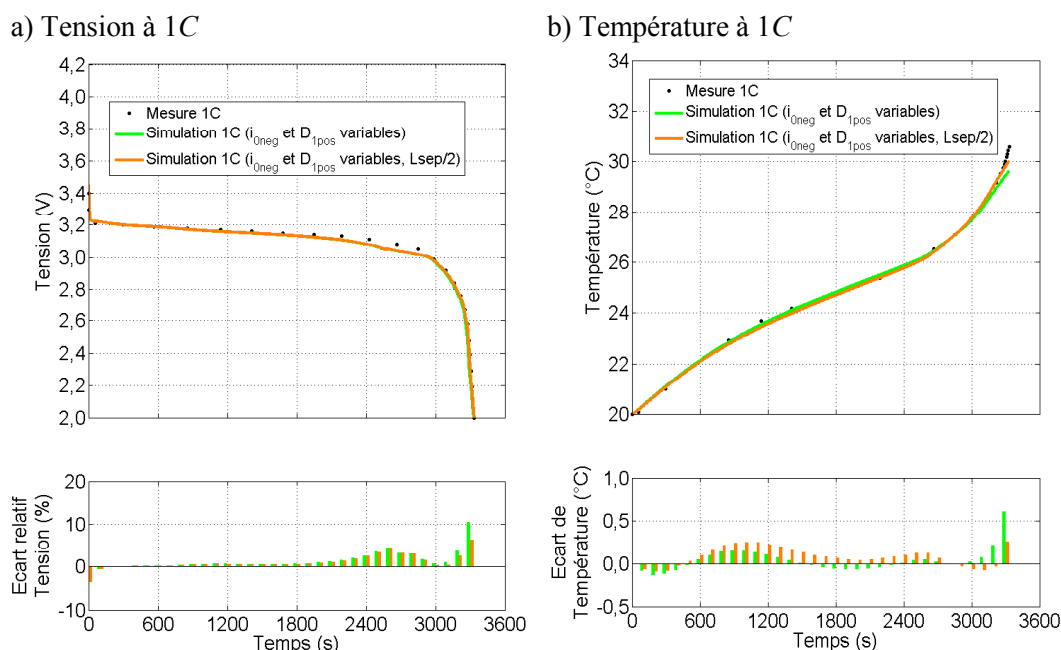


Figure III.19: Effet de la correction de la longueur du séparateur en sollicitation galvanostatique à 1C

La correction apportée sur la longueur de séparateur est importante car elle permet encore d'améliorer la température finale (Figure III.19). La courbe orange est peu visible sur le graphique car elle presque toujours confondue avec la courbe expérimentale (l'écart de température est toujours inférieur à 0,3°C). La température est légèrement augmentée, car la puissance générée dans le séparateur est calculée sur un volume deux fois plus petit. Cela a également permis d'améliorer le résultat obtenu sur la tension. En effet, l'écart relatif entre la tension mesurée expérimentalement et la tension calculée est désormais toujours inférieur à 6,3%, même en fin de décharge.

e) Suppression de l'hypothèse sur les potentiels en circuit ouvert

Une dernière hypothèse reste à vérifier. En effet, une hypothèse assez forte a été faite dans les calculs précédents concernant les données pour les courbes de potentiels en circuit ouvert utilisés. La courbe décrivant le potentiel d'équilibre de l'électrode positive correspond à celle mesurée sur l'accumulateur LFP prismatique complet. Cela revient à considérer que le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative est compté deux fois: la première implicitement dans les données concernant l'accumulateur dans son ensemble (utilisées à l'électrode positive); et la seconde par l'utilisation du potentiel d'équilibre fourni par Thomas et Newman [100] pour l'électrode négative. Il convient donc de tester l'effet du retrait des données de la littérature pour le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative, c'est-à-dire que sa valeur sera prise nulle dans le prochain calcul (Figure III.20) :

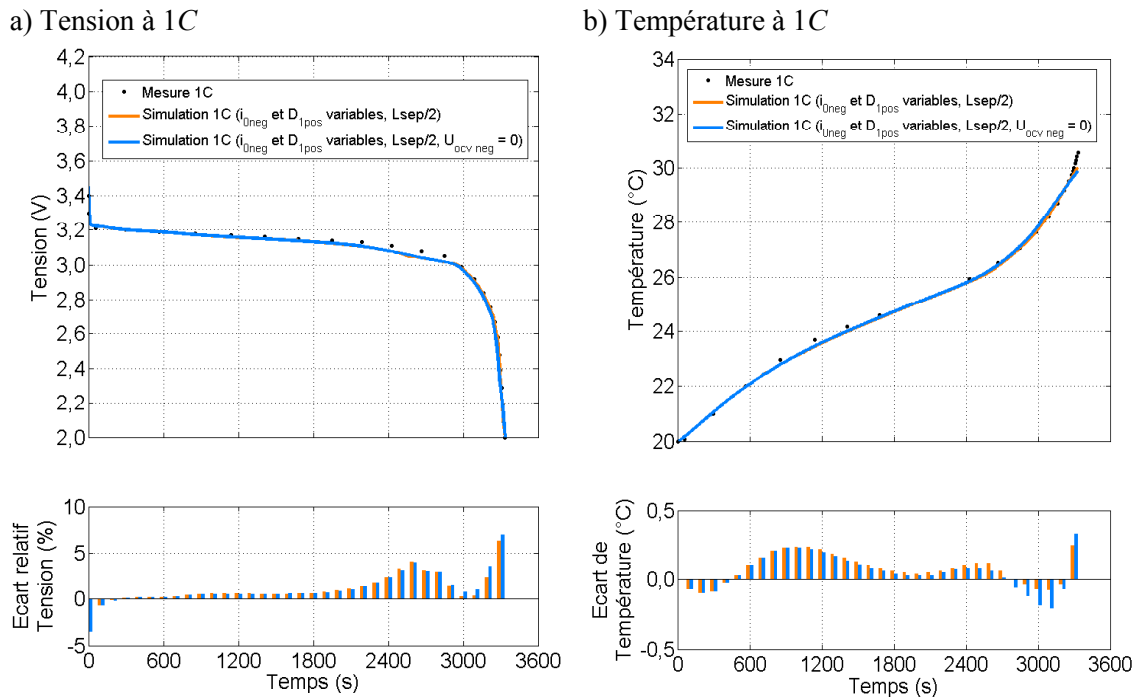


Figure III.20: Effet de la correction de la longueur du séparateur et de la suppression du potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative en sollicitation galvanostatique à 1C

La Figure III.20a-b) montre que la valeur nulle imposée pour le potentiel en circuit ouvert à l'électrode négative n'a pas d'effet significatif par rapport à l'amélioration précédente, en particulier sur la tension. L'écart entre la température expérimentale et la température calculée est un peu plus important à la fin de la sollicitation, ce qui reste très faible (écart de température inférieur à 0,4°C sur toute la décharge). La modification apportée sur le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative est négligeable. Le graphite a un potentiel électrique très proche du lithium dont l'électrode métallique sert de référence pour les mesures des potentiels en circuit ouvert des électrodes d'insertion pour les batteries Li-ion. Le potentiel en circuit ouvert du graphite est donc presque nul quand il est mesuré en face d'une électrode Li^+/Li (Figure AN. IX. 1, ANNEXE IX. page 234).

De façon à valider les résultats obtenus, il convient de comparer le modèle pour les autres sollicitations galvanostatiques mesurées expérimentalement, c'est-à-dire à 0,5C et à 2C.

f) Comparaison des résultats du modèle à 0,5C et à 2C

Des calculs thermo-électrochimiques à 0,5C et 2C ont également été réalisés avec l'ensemble des modifications apportées au modèle (Figure III.21 pour la tension et Figure III.22 pour la température). Les coefficients de diffusion utilisés pour l'électrode positive sont ceux du Tableau III-1. Le coefficient de diffusion à l'électrode négative est identique à celui de la Figure III.15a). Les densités de courant d'échange à l'électrode positive ont, quant à elles, dû être modifiées pour augmenter la précision du modèle (Figure III.17).

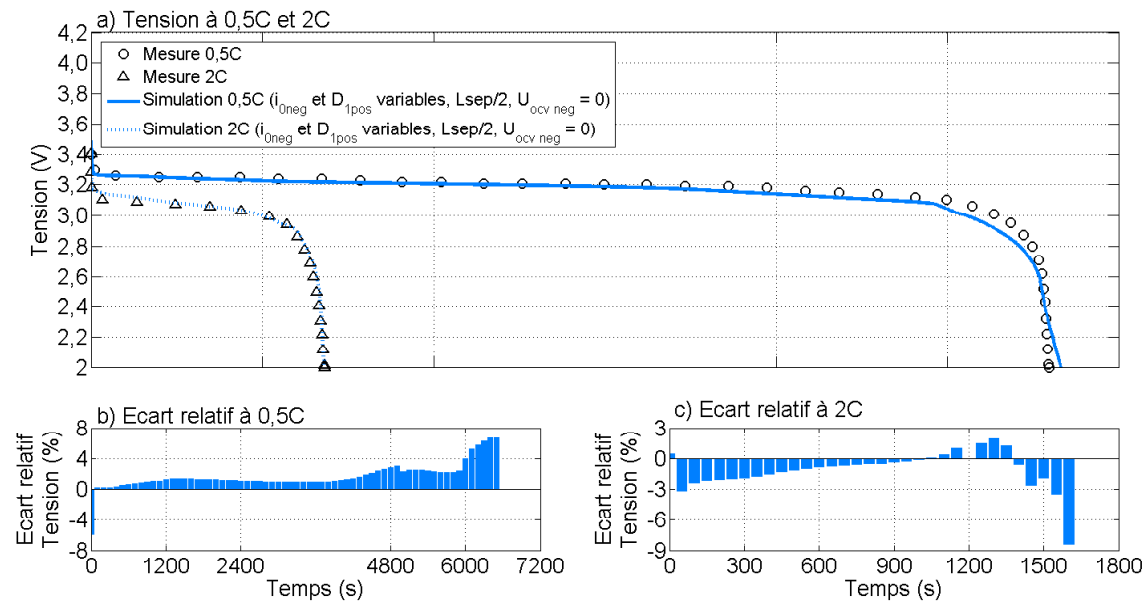


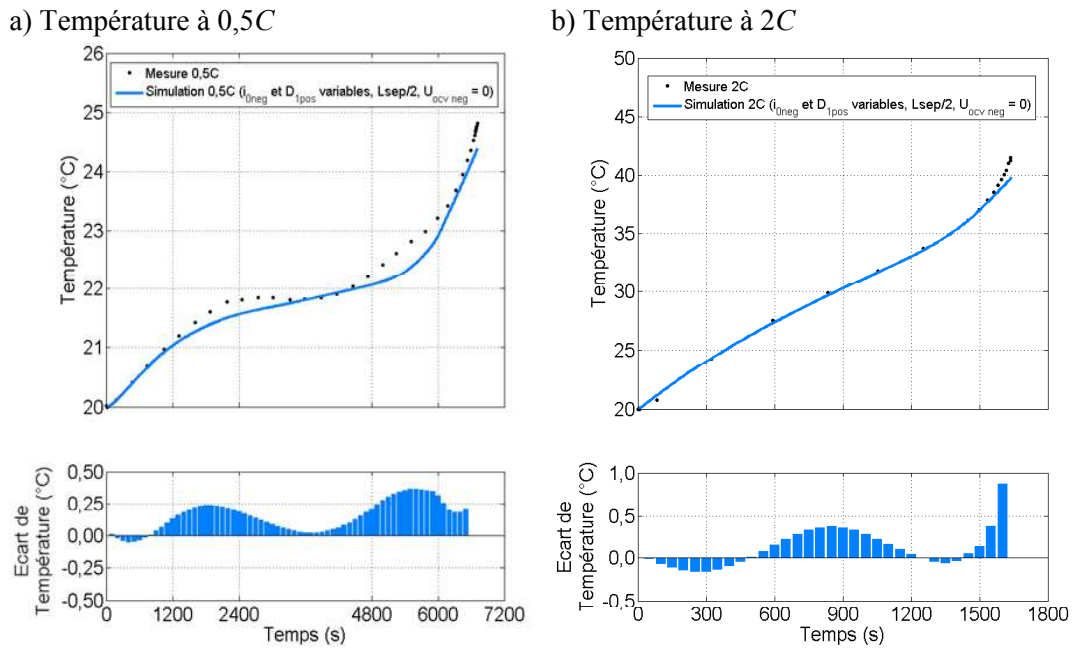
Figure III.21 : Comparaison de la tension calculée par le modèle et mesurée, accompagnées des écarts relatifs pour les deux sollicitations

L'extrapolation des modifications du modèle faites à 1C a les effets suivants aux autres régimes de sollicitations :

- L'écart relatif maximum pour la tension a légèrement augmenté à 0,5C en fin de décharge, puisqu'il atteint presque 7% (comparativement aux 5% obtenus sans modifications du modèle, Figure III.13) sur les tous derniers instants de la décharge.
- A 2C, le calcul de la tension est amélioré puisque l'écart relatif maximum est inférieur à 9%, contre 15% dans le cas pour lequel aucune modification n'a été effectuée.

L'écart entre le calcul et les résultats expérimentaux reste faible (inférieur à 3%) sur une grande partie de la décharge à 0,5C et à 2C.

Le second résultat numérique comparé aux données expérimentales pour ces deux régimes de sollicitation est la température (Figure III.22).



Avec une sollicitation à 0,5C (Figure III.22a)), les fluctuations de la température ne sont pas bien reproduites par le modèle qui fournit cependant une tendance relativement correcte, et surtout très nettement améliorée par rapport au cas où seule la conductivité électrique du LFP était améliorée (paragraphe Chapitre III.III.4.2. a)). L'écart reste inférieur à 0,4°C, soit 8%, ce qui commence à être conséquent par rapport au niveau de température induit par la sollicitation à 0,5C, sans pour autant être critique et invalider le modèle. A 2C, la température est calculée avec un écart faible par rapport aux données expérimentales (inférieur à 0,4°C, soit moins de 2% sur presque toute la décharge). Comme précédemment, la température à la toute fin de la décharge est sous-estimée de 1,6°C. Il semble que l'effet exothermique en fin de décharge soit très important dans l'accumulateur LFP prismatique et que le modèle le sous-estime encore.

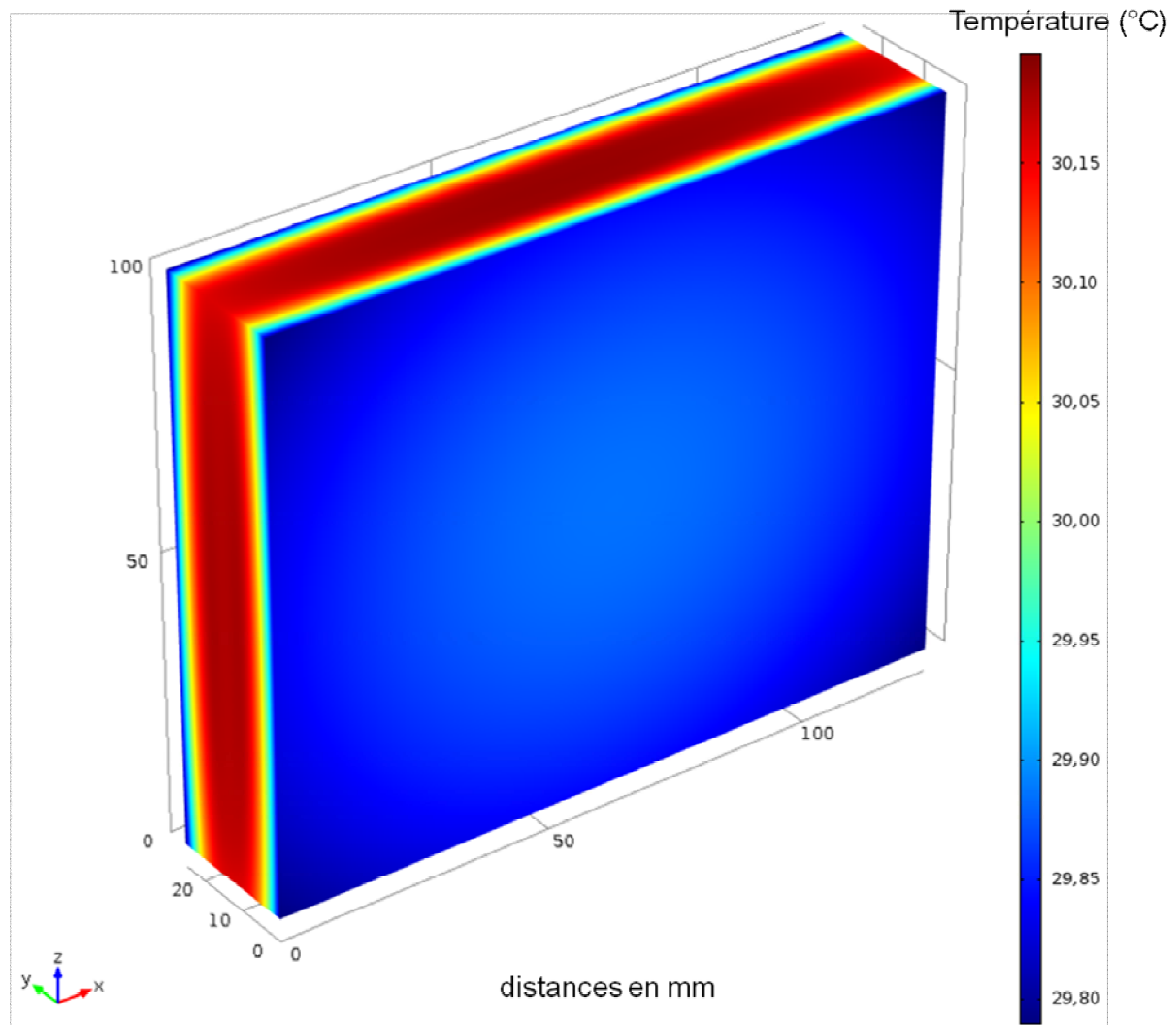


Figure III.23 : Champ de température au dernier instant de la décharge galvanostatique à 1C

La Figure III.23 présente le champ de température au dernier instant de la décharge galvanostatique simulée à 1C. Cette visualisation met en évidence le caractère anisotrope de la conductivité thermique. L'écart de température est plus important dans la direction y que dans les autres directions.

Dans l'épaisseur de l'élément (direction y), la température varie plus que dans les autres directions, bien que l'écart de température entre le cœur et la paroi reste assez faible. Le profil de température dans l'épaisseur au centre de l'accumulateur est tracé à divers moments de la décharge pour un courant équivalent à 1C (Figure III.24). Seul ce régime est représenté car du point de vue de l'allure qualitative des profils, la sollicitation a peu d'importance, si ce n'est en ce qui concerne ses amplitudes.

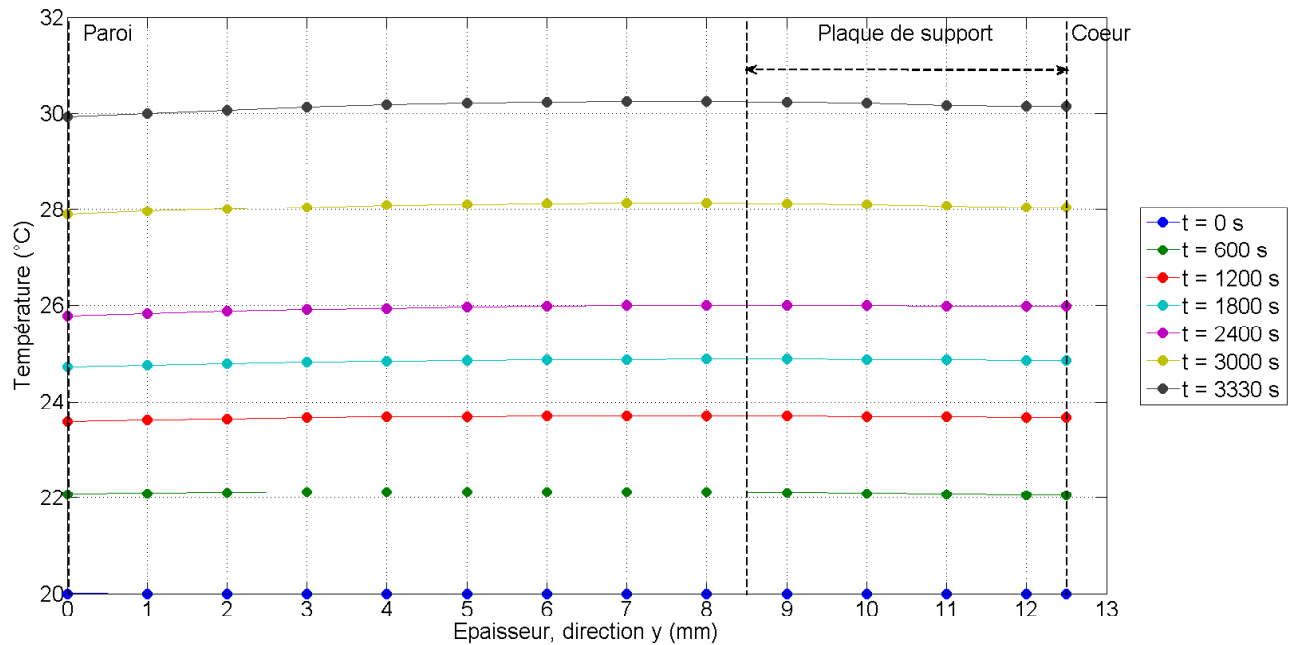


Figure III.24 : Profil de température au centre de l'accumulateur ($x = 62,5 \text{ mm}$, $z = 50 \text{ mm}$)

Le graphique de la Figure III.24 montre que le profil de température devient parabolique lorsque la durée de sollicitation augmente. La forme de la courbe est la conséquence de la définition volumique de la source de chaleur, et des conditions aux limites de convection naturelle sur les faces extérieures de l'accumulateur. Pour des durées assez longues, il est possible de constater que le profil de température n'est pas parfaitement parabolique à partir de 8,5 mm jusqu'à 12,5 mm d'épaisseur. Cette zone correspond à la plaque servant à l'enroulement des matériaux dans laquelle il n'y a pas de source de chaleur. La variation de la température entre le cœur et la paroi de l'accumulateur est assez faible à 1C (la différence de température entre le bord de la plaque de support des électrodes et la paroi de l'accumulateur est inférieure à 0,3°C).

III.4.3. Chaleur générée dans l'accumulateur

Les températures calculées précédemment (Chapitre III.III.4.2. e) et f)) ont été estimées via les sources de chaleur générées dans l'accumulateur (Chapitre III.I.1.1. e)). La chaleur est produite en raison de trois sources principales :

- la chaleur ohmique, intrinsèquement liée à l'effet Joule dans les matériaux constitutifs de l'accumulateur;
- la chaleur d'activation, qui a pour origine la surtension générée entre les matrices de matériaux actifs des électrodes et la solution électrolytique, qui est de type effet Joule également;
- la chaleur de réaction, induite par la variation d'entropie causée par l'insertion ou la désinsertion des cations Li^+ dans la structure cristalline des matériaux actifs.

De façon à quantifier la chaleur générée par les trois mécanismes, dans le temps, mais aussi localement dans l'épaisseur de la cellule biface modélisée, des visualisations sont disponibles en annexe (ANNEXE X. page 237) pour des sollicitations galvanostatiques à 0,5C, à 1C, et à 2C.

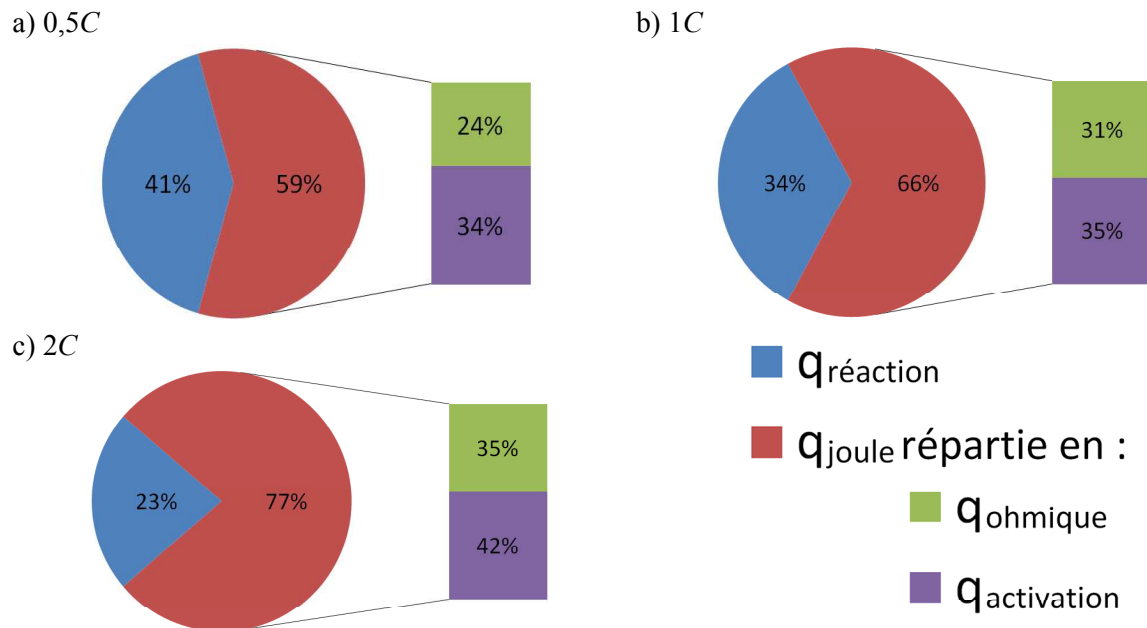


Figure III.25 : Proportion de la puissance générée en moyenne par les différentes sources de chaleur pour trois décharges galvanostatiques

La Figure III.25 donne les proportions moyennes sur toute la cellule électrochimique, et sur toute la durée de la sollicitation galvanostatique des différents termes sources. La Figure III.25a) montre qu'à 0,5C, la chaleur générée par réaction compte pour 41%, et que la chaleur de type Joule est répartie entre la chaleur ohmique (environ 24%) et la chaleur d'activation (environ 34%). Lorsque la sollicitation augmente, la partie de la chaleur liée à l'effet Joule prend plus d'importance (66% à 1C et 77% à 2C) et donc la chaleur de réaction a moins d'effet sur le comportement thermique de l'accumulateur. Cela permet de vérifier que pour les faibles régimes, la chaleur de réaction est plus importante, ce qui explique les fluctuations de la température au cours du temps du fait du caractère fluctuant de la variation d'entropie en fonction de l'utilisation.

IV. Conclusions

Les modèles thermo-électrochimiques présentés ici mettent en évidence le comportement dynamique d'une cellule électrochimique de type Li-ion. Ils reposent sur trois types d'équations:

- Electriques
- Chimiques
- Thermiques

L'étude préliminaire, basée sur une modélisation monodimensionnelle de la température, montre une certaine cohérence du modèle d'un point de vue qualitatif, bien que les hypothèses utilisées pour calculer la température (en particulier les conditions aux limites) ne soient pas représentatives de l'accumulateur dans sa globalité.

De façon à obtenir un modèle permettant de simuler le comportement thermique de l'accumulateur de façon plus représentative, le modèle électrochimique P2D a été couplé à un modèle thermique tridimensionnel utilisant des propriétés thermiques globales, et la prise en compte de l'anisotropie liée à l'enroulement des matériaux.

Deux accumulateurs de chimies différentes ont été modélisés dans ces conditions. Les résultats obtenus concernant l'accumulateur LMO prismatique LiMn_2O_4 /Graphite du commerce, sont corrects compte-tenu du manque d'informations le concernant. En revanche, le comportement l'accumulateur LFP prismatique LiFePO_4 /Graphite développé au CEA a été mieux simulé. Trois régimes de sollicitations pour lesquels des données expérimentales concernant la tension et la température étaient disponibles, ont été simulés. Des écarts assez faibles ont été obtenus entre les tensions et les températures mesurées et les résultats numériques du modèle. Certaines hypothèses proposées dans le modèle sont assez fortes, mais dans les cas où cela était possible, il a été démontré que leur influence était négligeable. La littérature dans le domaine de l'électrochimie ne répond pas encore à toutes les interrogations concernant la modélisation des phénomènes de diffusion du lithium dans l'électrode LiFePO_4 , et cette voie permettra certainement de combler les lacunes de la modélisation électrochimique des accumulateurs fabriqués avec ce matériau.

Le principal avantage du modèle proposé ici est sa simplicité dans le couplage de l'électrochimie et des phénomènes thermiques, qui ne nécessite pas un maillage très fin de la géométrie en trois dimensions pour obtenir des résultats corrects, en raison de l'approche globale utilisée.

Le modèle pourrait être complété à l'avenir en considérant le vieillissement de l'accumulateur, par exemple, en tenant compte des mécanismes impliqués dans le développement du film S.E.I. (Solide électrolyte Interphase) [119], [120]. Les réactions liées à l'emballement thermique de l'accumulateur seraient une seconde évolution envisageable en attendant que les mécanismes de diffusion du lithium dans l'électrode LiFePO_4 soient mieux pris en compte.

Pour les applications de traction, nécessitant de grandes puissances, les accumulateurs dont la simulation a été présentée sont connectés en réseaux (plusieurs branches parallèles de cellules connectées en série par exemple) constituant des modules, eux-mêmes assemblés électriquement pour constituer la batterie ou "le pack batterie" du véhicule. La proximité des accumulateurs et la chaleur qu'ils dégagent peuvent accélérer leur vieillissement, en raison de la dissolution de la couche S.E.I. dans l'électrolyte. Le film S.E.I. est une couche de passivation en lithium métallique qui se plaque à la surface de l'électrode négative lors du cycle de formation de l'accumulateur (sa première charge) et qui permet de protéger l'électrode de la corrosion ou de la réduction par l'électrolyte. L'inconvénient de couche S.E.I. est sa dégradation qui accélère le vieillissement lorsque l'accumulateur est utilisé à des températures supérieures à 45°C [121]. Si la batterie est utilisée à faible température, la diffusion des ions Li^+ , dans la couche S.E.I. et le carbone, est ralentie, renouvelant le phénomène de plaquage du lithium. Cela provoque une perte de capacité de la batterie, et si une trop grande quantité de lithium devient métallique, les dendrites formées peuvent percer le séparateur entraînant un court-circuit, qui peut lui-même être la cause d'un emballement thermique.

Il convient donc de trouver des moyens technologiques permettant de gérer ou "manager" thermiquement les modules de la batterie. A l'heure actuelle le "management thermique" des batteries est souvent remis en cause en raison des faibles sollicitations induites par l'utilisation des véhicules. Cependant, il est important de s'y intéresser, car les matériaux d'électrodes pour les batteries Li-ion haute tension commencent à faire leur apparition [122], [123], [124], et dans un avenir proche les batteries généreront de fortes densités de puissance, dont le management thermique sera indispensable.

CHAPITRE IV. ETUDE EXPÉRIMENTALE D'UN SYSTÈME DE MANAGEMENT THERMIQUE DE BATTERIE CLASSIQUE

Actuellement, les modules de batteries sont dimensionnés de manière à maximiser l'énergie embarquée dans le véhicule (la densité d'énergie des batteries Li-ion est faible comparativement au pétrole, utilisé traditionnellement), et donc favoriser l'autonomie au détriment de la gestion thermique. Les accumulateurs sont donc concentrés dans un module de la manière la plus compacte possible. Or chaque accumulateur génère de la chaleur, d'une part par effet Joule, et d'autre part, à cause des réactions d'insertion et de désinsertion des ions lithium aux électrodes. Cette seconde génération de chaleur est prépondérante pour les faibles sollicitations, cependant, le comportement global de l'accumulateur est exothermique en raison de l'effet Joule. Le niveau de température auquel fonctionne la batterie est très important car il a tendance à modifier ses performances. Une température trop faible augmente la résistance des éléments, favorisant le plaquage du lithium sur l'électrode négative en charge, et limitant le phénomène de diffusion des cations Li^+ . Une température trop élevée et la couche S.E.I. se dégrade engendrant des risques pour la sécurité. La recherche dans le domaine des batteries Li-ion vise à augmenter le niveau de tension des accumulateurs d'une part, mais aussi leurs dimensions, directement liées à leur capacité électrique. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler la température de l'ensemble des éléments du pack batterie. Uniformiser au mieux leur température quelque soit leur position dans le module, ou le pack, permet de contrôler le vieillissement des éléments, et d'améliorer leurs performances si la gamme de température d'utilisation est bien choisie.

Actuellement, le système refroidissement des batteries Li-ion le plus répandu reste la convection naturelle ou forcée. Ces systèmes sont principalement utilisés pour rafraîchir la batterie et éviter qu'elle ne dépasse la limite de température de 60°C préconisée par les constructeurs. Ce chapitre décrit le développement d'un banc expérimental mettant en œuvre ces méthodes de management thermique, dans le but de quantifier leur efficacité dans diverses situations.

L'objectif du banc d'essais BATman AIR (acronyme pour BAttery Thermal Management par air) est d'estimer et de mettre en évidence le champ de température dans un module de batterie. Il permet d'évaluer d'une part, la capacité à gérer un module en utilisant l'air comme fluide de refroidissement, et d'autre part, l'effet d'un déséquilibre thermique parmi les accumulateurs.

Dans un véhicule électrique, il n'est pas possible d'instrumenter tous les accumulateurs d'une sonde de température en paroi, en raison de la compacité du pack, et du nombre d'accumulateurs, qui dépend de leur énergie unitaire. Il n'y a pas encore de géométrie optimale bien définie et elle peut varier d'un constructeur à l'autre (écoulement longitudinal ou croisé, accumulateurs alignés ou en quinconce pour les cellules cylindriques, empilement pour les prismatiques).

Le banc d'essais BATman AIR vise à créer une référence en termes de thermalisation d'un module de batterie, pour ensuite lui confronter les résultats obtenus pour un autre système de thermo-management (Chapitre V).

I. Description du banc de test

Les fonctionnalités du banc de test BATman AIR sont présentées en commençant par la description de la section d'essais, puis de l'instrumentation qui a été choisie pour effectuer les mesures.

I.1. Section d'essais

Le banc d'essais consiste en une veine d'air dans laquelle le comportement thermique d'un petit module d'accumulateurs peut être testé (Figure IV.1).



Figure IV.1: Photographie du banc de test

La section d'essais est adaptée à un module d'accumulateurs cylindriques 26650 (de type LiFePO₄/Graphite, du Chapitre II). Cependant, le divergent d'entrée et le convergent de sortie ont été dimensionnés dans

l'éventualité de tester des accumulateurs de géométrie prismatique de dimensions $240 \times 140 \times 12 \text{ mm}^3$. C'est pourquoi ils sont plus grands que la section d'essais.

Dans le but de tester différentes situations pouvant intervenir au cours de la vie d'une batterie, les accumulateurs électriques sont remplacés par des boîtiers cylindriques en acier dans lesquels une cartouche chauffante est insérée (Figure IV.2). Ce dispositif permet de produire le champ de température désiré, avec des contraintes liées à la sécurité réduites (notamment dans le cas de tests d'emballement thermique, par exemple).



Figure IV.2: Élément équipé d'une cartouche chauffante et instrumenté pour la mesure de température et de tension

La Figure IV.2 présente l'un des éléments chauffants remplaçant un accumulateur réel du module. Il est instrumenté en paroi à l'aide d'une sonde platine pour mesurer la température. En plus des fils d'alimentation électrique de la cartouche chauffante, deux fils permettent la mesure de la tension de chaque élément, de façon à connaître la puissance dissipée par effet Joule.

Le module est constitué de vingt-sept éléments chauffants, dont vingt-six sont connectés en série. Le dernier dispose d'une alimentation électrique spécifique. Il est ainsi possible de simuler un déséquilibre dans le module d'accumulateurs, voire de simuler des emballements thermiques. Il y a donc deux alimentations électriques nécessaires au fonctionnement du banc d'essais.

Dans le but de représenter la compacité d'un module d'accumulateurs réel, tous les éléments sont espacés d'1 mm les uns par rapport aux autres dans le plan normal à l'écoulement. La géométrie est donc très compacte et le module d'accumulateurs très confiné (Figure IV.3).

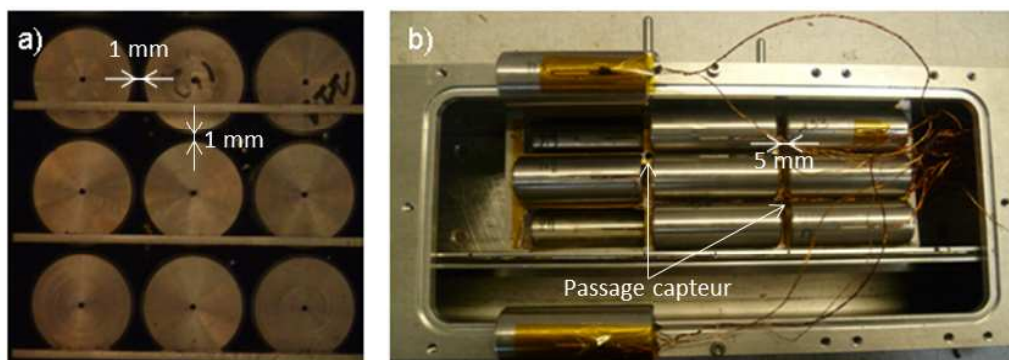


Figure IV.3: a) Vue face avant, b) vue de dessus, du module

Les éléments chauffants sont disposés sur trois étages. En raison de l'instrumentation, il n'a pas été possible de maintenir l'écart de 1 mm entre chaque accumulateur dans la direction de l'écoulement. L'écart est de 5 mm de façon à permettre le passage de sondes de température insérées verticalement (voir les passages

capteurs dans la plaque entre les accumulateurs sur la Figure IV.3b) pour mesurer la température de l'air à l'intérieur du module.

Dans le but d'assurer une température d'air constante en entrée du module, l'air issu du compresseur du réseau du CEA transite dans un échangeur de chaleur à plaques. Le fluide permettant la régulation de la température d'air est de l'eau, dont la température est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.

La vitesse d'air dans la section d'essais est variable et peut être régulée par deux systèmes de régulation du débit en fonction de la gamme désirée:

- Pour un débit inférieur à $30 \text{ N.m}^3.\text{h}^{-1}$: un régulateur de débit massique est utilisé.
- Pour un débit de $30 \text{ N.m}^3.\text{h}^{-1}$ à $100 \text{ N.m}^3.\text{h}^{-1}$, un débitmètre est couplé à une vanne de régulation et à un régulateur.

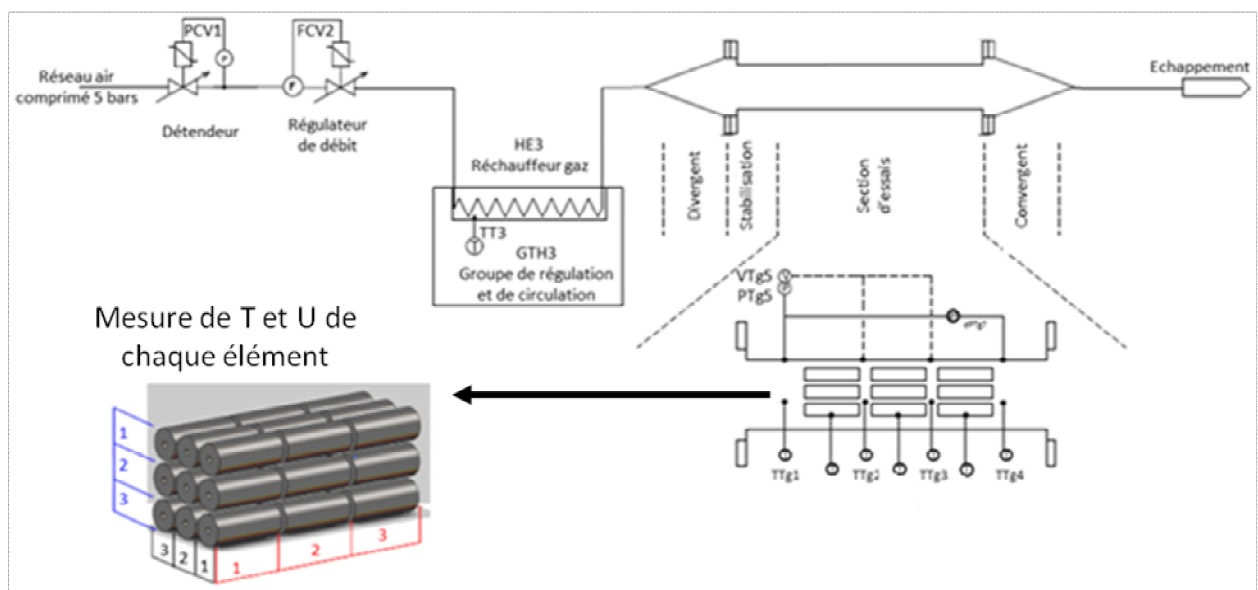


Figure IV.4: Schéma de principe du banc d'essais BATman AIR

L'instrumentation du banc d'essais est représentée schématiquement sur la Figure IV.4. La localisation des capteurs de mesure de pression, de perte de charge, de vitesse d'air en entrée et de la température d'air est exposée sur la Figure IV.5 :

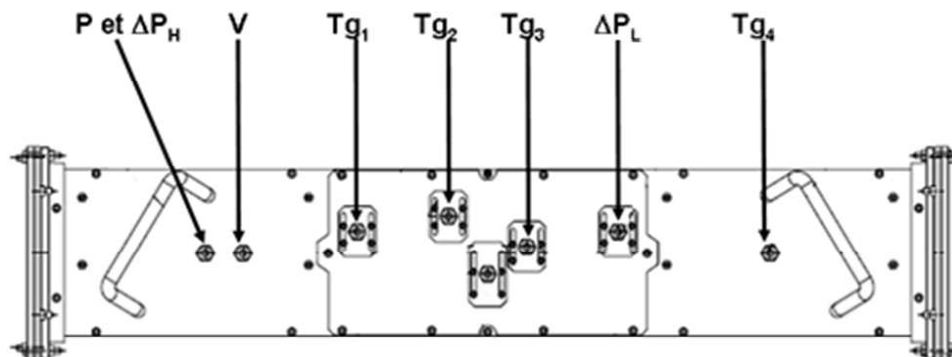


Figure IV.5: Localisation des capteurs de pression, de perte de charge, de vitesse d'entrée, et de température d'air (vue de dessus)

Le détail du matériel choisi pour l'instrumentation est fourni dans la partie suivante.

1.2. Instrumentation

Le choix des capteurs permettant la mesure doit être adapté au phénomène étudié. Dans le cadre de la thermalisation d'un module d'accumulateurs électriques avec un écoulement d'air, l'importance de la mesure de la température de paroi des éléments, et du gaz est primordiale. En effet, le but étant de quantifier les écarts de température dans le module, ceux-ci doivent donc être mesurés avec une grande précision.

Sur l'ensemble du banc de test BATman AIR, les grandeurs à mesurer sont:

- La différence de température d'air entre l'entrée et la sortie du module et entre différentes sections du module pour compléter le bilan thermique.
- La température en paroi de chaque accumulateur afin d'évaluer le champ de température au sein du module.
- Le débit du fluide de refroidissement (air), pour réaliser un bilan thermique sur le fluide caloporteur.
- Les pertes de charge entre l'entrée et la sortie du module pour estimer la puissance d'un ventilateur équivalent. Une mesure de pression absolue est également présente.
- Le courant injecté dans les cartouches chauffantes pour le calcul de la puissance électrique de chauffage.
- La tension aux bornes des cartouches chauffantes qui complète la mesure de puissance électrique.

1.2.1. *Capteurs de température*

Pour les essais, la température d'air varie entre 10 et 30°C avec une précision de l'ordre de 0.1°C et celle des accumulateurs varie de 10 à 100°C dans le cas de mesures de simulations d'emballage thermique. Il est nécessaire d'avoir des capteurs précis pour mesurer les écarts de températures. C'est pourquoi le choix des capteurs a été orienté vers des sondes platine de type PT100 de classe 1/10 pour l'écoulement d'air, et de classe 1/5 pour les éléments chauffants :

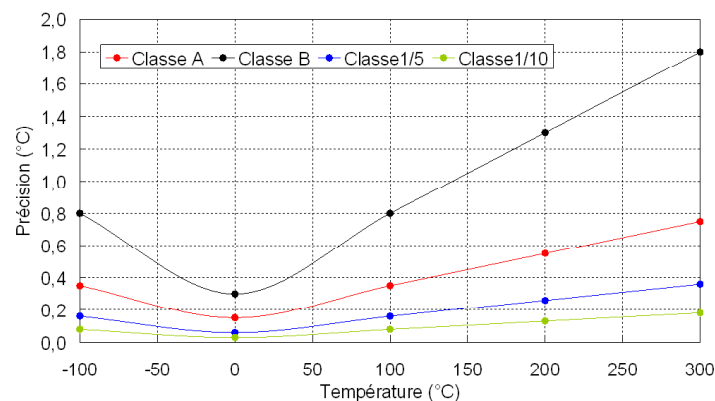


Figure IV.6: Précision des sondes PT100 en fonction de leur classe

La Figure IV.6 montre que la précision de l'élément sensible des sondes PT100 est très variable selon la classe de capteurs choisie. En effet, dans la gamme de température concernée (de 0°C à 100°C), les sondes de classe 1/5, utilisées pour les éléments chauffants, affichent une précision inférieure à 0,2°C. Pour les sondes platine dédiées à la température d'air, la précision de l'élément sensible est maximale. La précision ainsi obtenue est optimisée du point de vue des mesures envisagées.

1.2.2. Débitmètres

L'air utilisé est prélevé sur le réseau d'air comprimé du CEA (température: 17°C, pression: 6 bar absolu) et est détendu à la pression atmosphérique (environ 1 bar).

De façon à réguler et connaître la vitesse moyenne de l'air dans toute la section d'essais, la mesure du débit est nécessaire. En raison des vitesses d'air représentatives des ventilateurs utilisés dans l'industrie automobile et de l'aire de la section d'entrée de la maquette, le débit d'air maximal est d'environ 80 m³.h⁻¹.

Le maximum de la pleine échelle du débitmètre choisi est de 100 N.m³.h⁻¹. Généralement, un régulateur de débit ne peut fournir que 10% du débit maximum avec une précision correcte. C'est pourquoi un second débitmètre a été ajouté au précédent pour affiner la mesure sur la gamme de 0 à 30 N.m³.h⁻¹.

En plus de la mesure, ce second débitmètre permet la régulation du débit. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau IV-1 :

Marque	Brooks
Référence	SLA5853
Gamme d'utilisation	0 à 30 N.m ³ .h ⁻¹
Précision	± 0,7% de la mesure instantanée ± 0,2% de la pleine échelle (aux conditions d'étalonnage) Pour débit > 1100 ln.min ⁻¹ , ± 1% P.E.
Alimentation	24 Vcc
Signal analogique de mesure	0(1)-5 V et (0) 4-20 mA

Tableau IV-1 : Référence du régulateur de débit 0 - 30 Nm³.h⁻¹

En revanche le débitmètre utilisé pour mesurer les grandes valeurs de débit (gamme 100 N.m³.h⁻¹) est couplé à une vanne de régulation car il ne permet pas cette fonction. Ses propriétés sont fournies dans le Tableau IV-2 :

Marque	EPI
Référence	8710-MPNH-SSS-133-DC24-air-300NM3/h
Gamme d'utilisation	0 à 100 N.m ³ .h ⁻¹
Précision	± [1% de la lecture + (0,5% + 0,02%/°C de la P.E.)] ±0,2% de la P.E.
Alimentation	24 Vcc
Signal analogique de mesure	0-5 V et 4-20 mA

Tableau IV-2 : Référence du régulateur de débit 0 - 100 Nm³.h⁻¹

Les caractéristiques de la vanne de régulation du débit sont données dans le Tableau IV-3.

Marque	Fischer
Référence	Fisher 3661 Positioner
Gamme d'utilisation	Cv max 9,5
Signal analogique d'entrée	4-20 mA

Tableau IV-3 : Référence de la vanne de régulation du débitmètre 0 - 100 Nm³.h⁻¹

1.2.3. Perte de charge et pression absolue

Les pertes de charges sont mesurées entre l'amont et l'aval du module d'accumulateurs dans le but d'estimer la puissance qu'il faudrait pour qu'un ventilateur soit utilisé pour générer l'écoulement.

La perte de charge d'un écoulement croisé en quinconce (qui n'est pas étudié ici, mais était prévu initialement) est de 300 mbar au maximum. Le choix du capteur a été réalisé en fonction des besoins d'une part, et du matériel qui est généralement utilisé au laboratoire. Les caractéristiques du capteur sont récapitulées dans le Tableau IV-4 :

Marque	Rosemount
Référence	2051CD2A22A1AQ4B4
Gamme d'utilisation	0-300 mbar
Précision	± 0,075% de la lecture
Alimentation	10,5 à 42,4 Vcc
Signal analogique de mesure	4-20 mA

Tableau IV-4 : Référence du capteur de pression différentielle

Dans le but de connaître la pression dans la section d'essais, un transmetteur de pression est également utilisé. La référence du capteur est disponible dans le Tableau IV-5 :

Marque	Bourdon
Référence	PBSN12B16AA1440321
Gamme d'utilisation	0 à 1,6 bars absolus
Précision	± 0,5 % de la lecture
Alimentation	24 V
Signal analogique de mesure	4-20 mA

Tableau IV-5 : Référence du transmetteur de pression

1.2.4. Mesure de la tension et du courant de chaque élément chauffant

Dans le module, il y a deux "groupes" d'accumulateurs. Vingt-six sont connectés en série. Pour chacun d'entre eux, une mesure de tension est réalisée aux bornes de chaque cartouche chauffante directement sur la centrale d'acquisition. Le courant est mesuré directement sur l'alimentation électrique. Les mêmes mesures sont effectuées sur l'élément alimenté indépendamment des autres.

1.3. Organes annexes du banc d'essais

Le banc d'essais BATman air est également muni d'autres équipements listés ci-dessous.

1.3.1. Source de chaleur dans les éléments chauffants

La source de chaleur dans les éléments est générée par des cartouches chauffantes. La résistance ohmique a été déterminée de façon à ce que le courant maximal soit de 1 A pour les vingt-six accumulateurs en série. De façon à ne choisir qu'un seul type de cartouches chauffantes pour tous les accumulateurs, y compris celui qui est indépendant, la puissance a été légèrement surdimensionnée par rapport à un accumulateur identique du commerce. Sa valeur a été estimée à 5 W par élément, soit une résistance de 5 Ω et une tension de 5 V. Le produit de la masse volumique et de la chaleur spécifique des éléments chauffants est 1,7 fois plus important que celui des accumulateurs réels (en considérant que les éléments chauffants sont constitués d'un matériau homogène, de l'acier inoxydable, sans tenir compte de la cartouche chauffante en première approximation).

Le diamètre des cartouches chauffantes est de 16 mm et leur longueur mesure 60 mm.

L'élément indépendant est muni de fils d'alimentation électrique de plus gros diamètre que les autres, ce qui permet de lui fournir un courant de 2 A, sous une tension de 10 V.

1.3.2. Alimentation électrique des cartouches chauffantes

Comme cela a été précisé plus tôt, le banc d'essais dispose de deux alimentations électriques pour le chauffage des éléments. La première permet l'alimentation en série de 26 résistances chauffantes, soit une tension maximale de 130 V à délivrer pour un courant de 1 A. La seconde doit fournir 20 W au maximum. Les alimentations électriques ont été choisies pour permettre l'utilisation éventuelle d'accumulateurs prismatiques nécessitant des échauffements plus importants, et donc des résistances plus élevées. C'est pourquoi le choix s'est orienté vers les produits présentés dans le Tableau IV-6 :

Marque	Sorensen
Référence	XA-XG-300-2,8
Gamme d'utilisation	850 W – 300 V – 2,8 A
Signal analogique de mesure	0-10 V

Tableau IV-6 : Caractéristiques des alimentations électriques

1.3.3. Régulation de la température de l'écoulement d'air

La température de l'air en entrée est contrôlée par un bain thermostaté à circulation couplé à un échangeur de chaleur. La température maximale désirée en sortie d'échangeur est de 60°C, et la température minimale de 10°C, ce qui représente une puissance thermique de chauffage de 1200 W, et de 250 W en refroidissement. Pour cela, un bain thermostaté à circulation a été choisi (Tableau IV-7).

Marque	JULABO
Référence	CF31 9400331
Gamme d'utilisation	puissance de chauffe = 1200 W puissance frigorifique = 750 W à 10°C Gamme de température : -60 à 120°C
Précision	+/- 0,2°C (régulation)

I.4. Commande du banc d'essais

Des régulateurs PID/programmeurs sont utilisés pour piloter les appareils du banc d'essais. Le premier programmeur permet de commander le débitmètre de gamme 0 - 30 N.m³.h⁻¹ de façon à ce qu'il régule et mesure la valeur du débit dans cette gamme. Le second débitmètre associé à la vanne de régulation est piloté par un autre régulateur qui assure également la régulation du débit dans la gamme 30 - 100 N.m³.h⁻¹. La température du bain thermostaté est aussi commandée par l'un de ces programmeurs, mais sa régulation est directement réalisée par l'appareil. La consigne de température programmable sur le régulateur varie entre 0°C et 100°C. Les alimentations électriques sont elles aussi pilotées chacune par un régulateur. Les programmeurs permettent de lancer les régimes de décharge les uns après les autres pour des conditions de débit et de température d'air constantes. Il est aussi possible de simuler un cycle de roulage pour un véhicule.

I.5. Acquisition des mesures

L'acquisition des mesures est réalisée à partir de deux centrales Agilent 34970 A. Chacune des deux centrales compte trois cartes d'acquisition de mesures. Les cartes disposent de 20 voies d'acquisition. Il y a donc 120 voies disponibles sur le banc.

Les sondes platine sont câblées selon un schéma quatre fils, ce qui permet de s'affranchir de la résistance des fils, et ainsi d'obtenir la plus grande précision possible pour ce type de capteurs. Le câblage quatre fils nécessite deux voies par sonde. Il y a 31 sondes PT100 au total sur le banc, ce qui nécessite les trois cartes de la première centrale et 4 voies (soit le capteur T_{g4}) sur la seconde. L'ensemble des mesures de tension, de courant, et des autres capteurs est enregistré par la seconde centrale d'acquisition.

II. Essais réalisés en condition usuelle

Les puissances à injecter dans les cartouches chauffantes, ainsi que les propriétés physiques des éléments chauffants ont été estimées à partir de mesures effectuées sur un élément (ANNEXE XIII. Page 250).

Les essais sur le banc BATman AIR ont été réalisés en plusieurs séries dont le détail est donné dans le Tableau IV-9 :

Série S1 : Cycle de roulage réel		Débit	Puissance
	Essai S1E1	0,0 m ³ .h ⁻¹	
	Essai S1E2	19,4 m ³ .h ⁻¹	
	Essai S1E3	51,3 m ³ .h ⁻¹	
	Essai S1E4	80,4 m ³ .h ⁻¹	
Série S2 : Cycle de roulage réel déséquilibré	Essai S2E1	19,4 m ³ .h ⁻¹	x2 dans l'accumulateur 222
Série S3 : Cycle de réel en défaut d'emballage thermique	Essai S3E1	0,0 m ³ .h ⁻¹	maximale constante dans l'accumulateur 222 après 10 min de cycle de roulage réel
	Essai S3E2	19,4 m ³ .h ⁻¹	maximale constante dans l'accumulateur 222 après 10 min de cycle de roulage réel

Tableau IV-9 : Récapitulatif des essais réalisés sur la section d'essais avec les accumulateurs alignés et un écoulement longitudinal

Les débits choisis pour les essais décrits dans le Tableau IV-9 correspondent à des vitesses d'air à l'entrée de la section d'essais de 0 (convection naturelle), 1, 2 et 3 m.s⁻¹, représentatives de celles utilisées dans l'industrie.

Le détail du calcul d'incertitude est fourni en annexe (ANNEXE XIV. page 254) avec la précision de chaque capteur et du système d'acquisition.

La numérotation des accumulateurs est fournie sur le schéma de la Figure IV.8 :

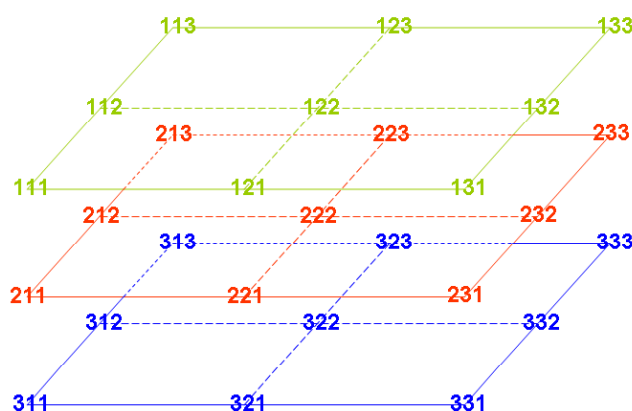


Figure IV.8: Numérotation des éléments chauffants (l'écoulement va de gauche à droite en convection forcée)

Un essai se déroule comme suit :

- Le débit et la consigne de température d'air en entrée sont choisis en fonction du point à réaliser. Au démarrage de l'installation, l'écoulement d'air est maintenu jusqu'à obtenir des valeurs constantes pour les mesures de la température
- L'équilibre thermique atteint, la puissance est injectée dans les éléments chauffants via les deux programmeurs dédiés.

Le programme implémenté sur le banc d'essais à partir des données de sollicitations réelles est fourni sur la Figure IV.9. Le cycle ayant servi de modèle est un cycle obtenu à partir d'un roulage comportant des dénivellations nécessitant des appels de puissance conséquents.

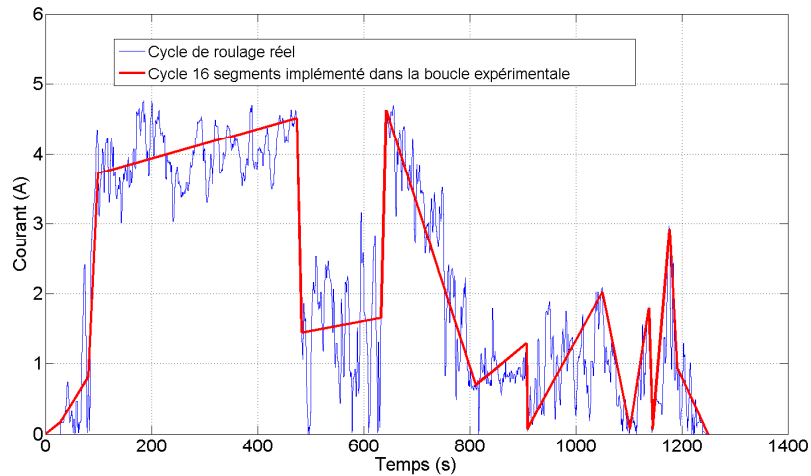


Figure IV.9 : Cycle de roulage réel, et cycle utilisé pour injecter la puissance dans les éléments chauffants

Du fait de la limitation inhérente aux programmeurs qui ne permettent de faire varier le signal électrique que sur 16 segments (16 consignes programmables), le cycle utilisé sur le banc expérimental ne correspond pas exactement au cycle réel. D'autre part, une batterie réelle permet de réaliser 2,7 cycles consécutifs, en tenant compte de la régénération d'électricité au freinage (soit 3270 s de sollicitation, et un état de charge final de 7,4%).

II.1. Etude thermique de la série d'essais S1

Les essais de la série S1 sont présentés en commençant par les résultats obtenus en convection naturelle (essai S1E1), puis en convection forcée (essais S1E2 à S1E4).

La puissance injectée dans chacun des éléments chauffants pour les quatre essais de la série S1 est fournie sur les graphiques de la Figure IV.10 pour une sollicitation réelle :

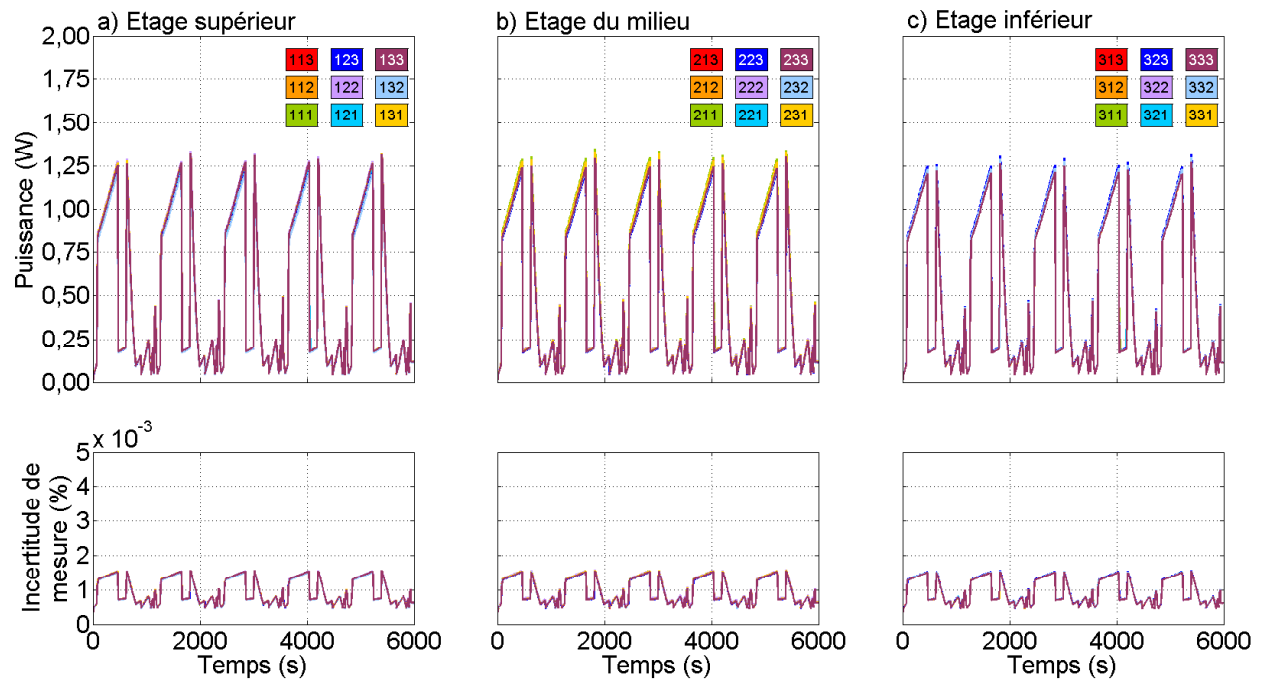


Figure IV.10 : Puissance injectée (en haut) pour simuler cinq cycles réels consécutifs dans les éléments chauffants et incertitudes de mesures associées (en bas)

Les graphiques de la Figure IV.10 montrent que tous les éléments chauffants reçoivent rigoureusement la même puissance de chauffe. De plus, les résultats concernant la puissance injectée sont très fiables, car mis à part l'initialisation, l'incertitude de mesure élargie pour un niveau de confiance de 95%, est toujours inférieure à 2 mW.

II.1.1. Convection naturelle (débit d'air nul)

Le point S1E1 consiste à mesurer la température de chacun des éléments du module sans système de gestion thermique.

La température de paroi des 27 éléments chauffants est tracée en fonction du temps pour un cycle de roulage réel en convection naturelle sur les graphiques de la Figure IV.11 :

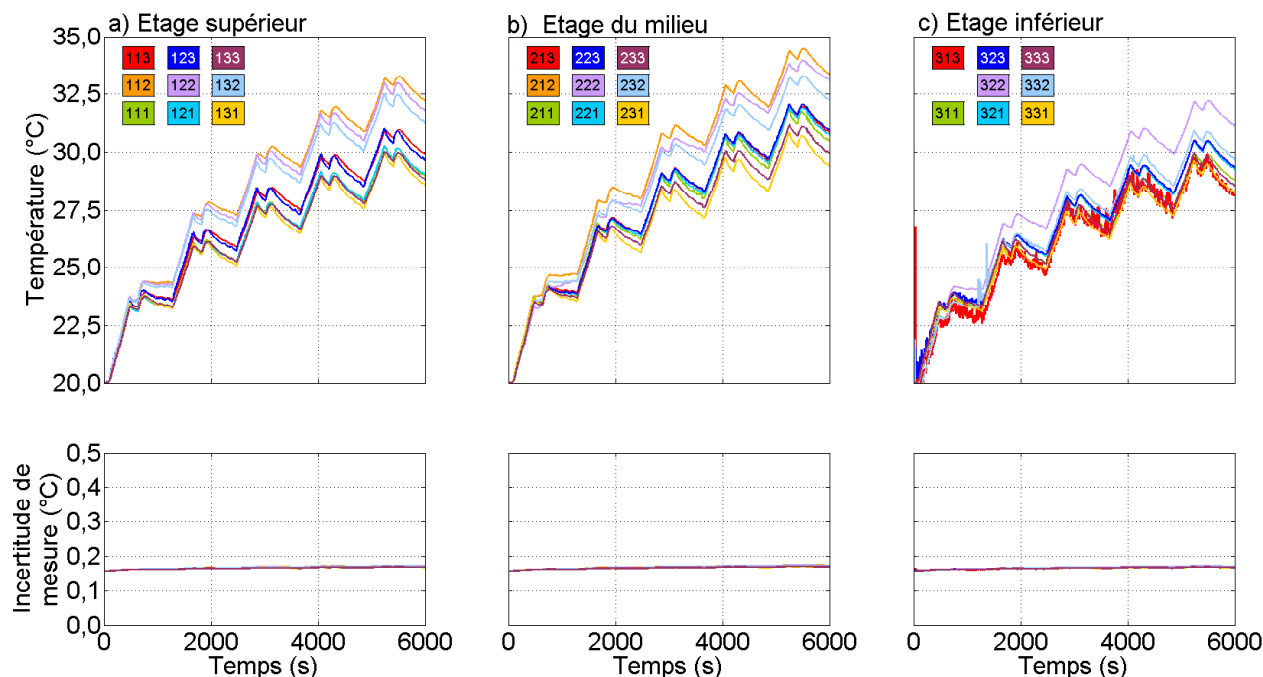


Figure IV.11 : Températures de paroi des éléments accompagnées de leurs incertitudes de mesure

Sur le graphique de la Figure IV.11c), la température de paroi de l'accumulateur 312 n'est pas représentée en raison d'un défaut sur la voie de mesure.

Chacun des trois graphiques de la Figure IV.11 comporte en légende la disposition des accumulateurs pour l'étage supérieur Figure IV.11a) (éléments 111 à 133), du milieu Figure IV.11b) (éléments 211 à 233) et inférieur Figure IV.11c) (éléments 311 à 333).

Les trois graphiques de la Figure IV.11 présentent tous la même évolution temporelle de la température. La répétition des cinq cycles de roulage réels est très visible sur les trois graphiques. En effet, chaque cycle commence avec une forte montée de la température jusqu'à un pic au sommet duquel un minimum de température est enregistré à l'aide du matériel d'acquisition. Ensuite, la température diminue jusqu'au début du cycle suivant. Par exemple, la température de paroi de l'accumulateur 133 s'élève de 20°C initialement, à 23,3°C, pour diminuer de 0,1°C au niveau du minimum à 642 s. Ensuite vient le second pic de 23,7°C à 760 s. Jusqu'au début du second cycle, la température de l'accumulateur 133 redescend à une valeur de 23,3°C. La succession des cycles entraîne une élévation constante de la température. Par exemple, pour ce même élément chauffant, à la fin du second cycle, du troisième, et du quatrième, la température vaut respectivement 25,3°C, 26,7°C, et 27,8°C. L'augmentation de température est de plus en plus faible, ce qui laisse supposer qu'elle serait devenue nulle si plus de cycles avaient été réalisés (régime pseudo-permanent). Cette montée de la température au cours des différents cycles témoigne de l'importance de sa prise en compte lors de cycles consécutifs dans le cas de l'utilisation d'un véhicule.

Une observation détaillée de la Figure IV.11 a) montre une disparité des températures au sein du module. L'accumulateur le plus chaud est numéroté 112 (orange), avec une température maximale atteinte sur le cinquième cycle de 33,3°C (soit une augmentation de 13,3°C par rapport à la condition initiale). Lorsque la batterie est déchargée (après une durée de 3270 s) sa température vaut 30,0°C. L'accumulateur 131 (jaune) est le plus froid avec une température 27,4°C à la fin de l'autonomie du véhicule. Un écart de température de 2,6°C est donc enregistré à un état de charge de 7,4%. La température de paroi maximale de l'accumulateur 131 est atteinte sur le cinquième cycle et vaut 29,8°C, soit 3,5°C de moins que l'accumulateur 112. Les trois

accumulateurs les plus chauds (n°112, 122 et 132) sont les accumulateurs situés au milieu du module de l'entrée à la sortie.

Les trois accumulateurs situés juste dessous des plus chauds de l'étage supérieur (n°212, 222 et 232, sur la Figure IV.11b)) ont également la température la plus élevée de l'étage du milieu, et plus généralement du module. Ils présentent une température maximale respective de 34,5°C, 34,0°C et 33,3°C. Toujours dans cet alignement vertical, les accumulateurs 322 et 332 (Figure IV.11c)) sont les plus chauds de l'étage inférieur (avec une température maximale respective de 32,2°C et 30,9°C). Le plan vertical au centre du module est donc le plus chaud (accumulateurs dont le chiffre des unités est 2). D'autre part, le plan horizontal du milieu est lui aussi plus chaud en moyenne que les étages supérieur et inférieur. En effet, son accumulateur le plus froid (231) a une température maximale de 30,8°C, qui est supérieure d'un degré Celsius à son homologue du plan du dessus, et de 1,2°C par rapport à l'accumulateur le plus froid du module (331). Il semble donc que le comportement thermique du module présente certaines symétries, ce qui était attendu dans un cas de convection naturelle. Ce résultat est d'ailleurs illustré par les visualisations de la Figure IV.12 :

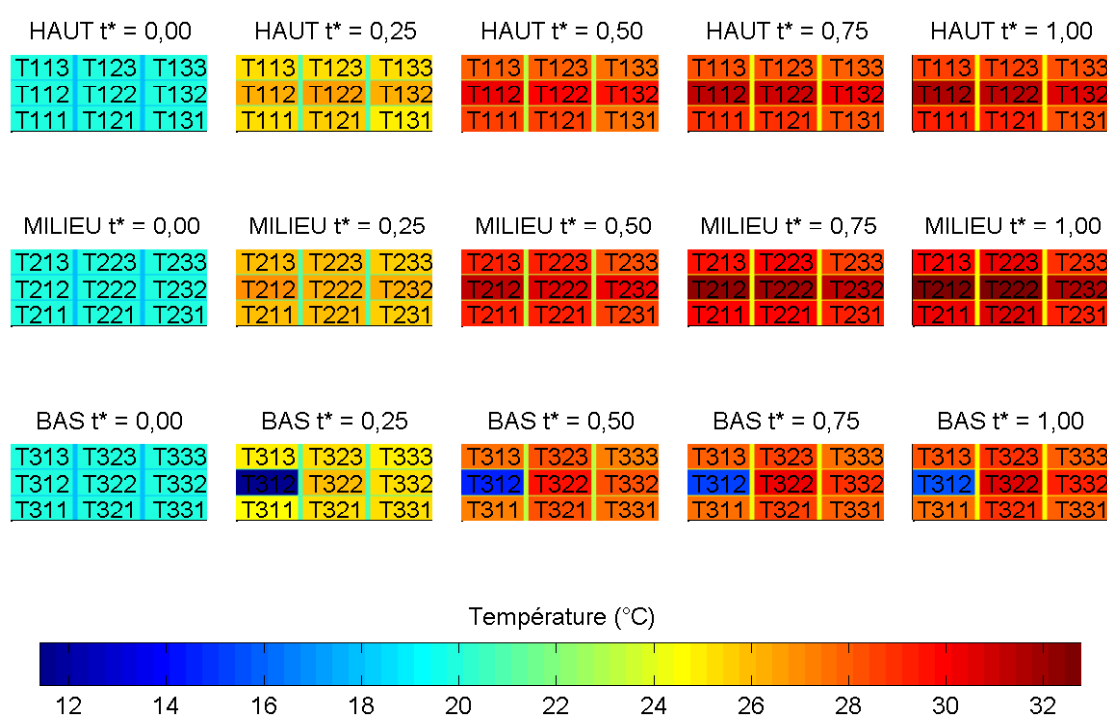


Figure IV.12 : Champ de température dans le module à différents instants au cours des cinq cycles de roulage réels (voie de mesure de l'accumulateur 312 hors service), sur une durée de 8000 s

L'écart de température de paroi maximal sur l'ensemble des éléments du module vaut 4,9°C (mesuré sur les accumulateurs 222 et 331 sur le cinquième cycle à 5490 s). A la fin de l'autonomie de la batterie (3270 s), il vaut tout de même 3,6°C. Ces écarts de températures sont élevés compte-tenu du fait que le module ne compte que vingt-sept cellules, tandis qu'une batterie complète compterait environ 2000 de ces accumulateurs.

Les résultats sont donnés avec une incertitude de mesure (élargie) inférieure à 0,2°C sur toute la durée de l'essai S1E1.

II.1.2. Comparaison des résultats obtenus en convection naturelle avec les résultats obtenus en convection forcée

Des essais similaires à celui décrit dans le paragraphe Chapitre IV.II.1.1. ont été réalisés en faisant varier le débit d'air dans la section d'essais. Trois valeurs de débit ont été choisies correspondant respectivement à des vitesses théoriques d'air à l'entrée du module d'environ 1 m.s^{-1} , 2 m.s^{-1} , et 3 m.s^{-1} .

Les températures de paroi des accumulateurs dans le module sont fournies en annexe (ANNEXE XV. Page 260). Seuls les points de comparaison essentiels sont présentés ici. Les vitesses d'entrée et débits d'air moyens sont répertoriés dans le Tableau IV-10 :

Essai	Vitesse d'air en entrée de section (théorique) (m.s^{-1})	Vitesse d'air en entrée de section (mesurée) (m.s^{-1})	Vitesse d'air en entrée de section (calculée à partir du débit) (m.s^{-1})	Débit d'air ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
S1E1	0,00	0,00	0,00	0,00
S1E2	1,00	$0,90 \pm 0,05$	0,80	$19,40 \pm 0,41$
S1E3	2,00	$1,90 \pm 0,06$	2,10	$51,30 \pm 2,72$
S1E4	3,00	$2,80 \pm 0,06$	3,30	$80,40 \pm 4,99$

Tableau IV-10 : Vitesses et débits moyens utilisés pour les essais de la série S1

En raison de la vitesse d'écoulement, l'échange thermique est différent d'un essai à l'autre. Il en résulte des champs de température distincts pour les quatre essais de la série S1. Les températures maximales et minimales de chaque étage du module sont tracées sur le graphique de la Figure IV.13a).

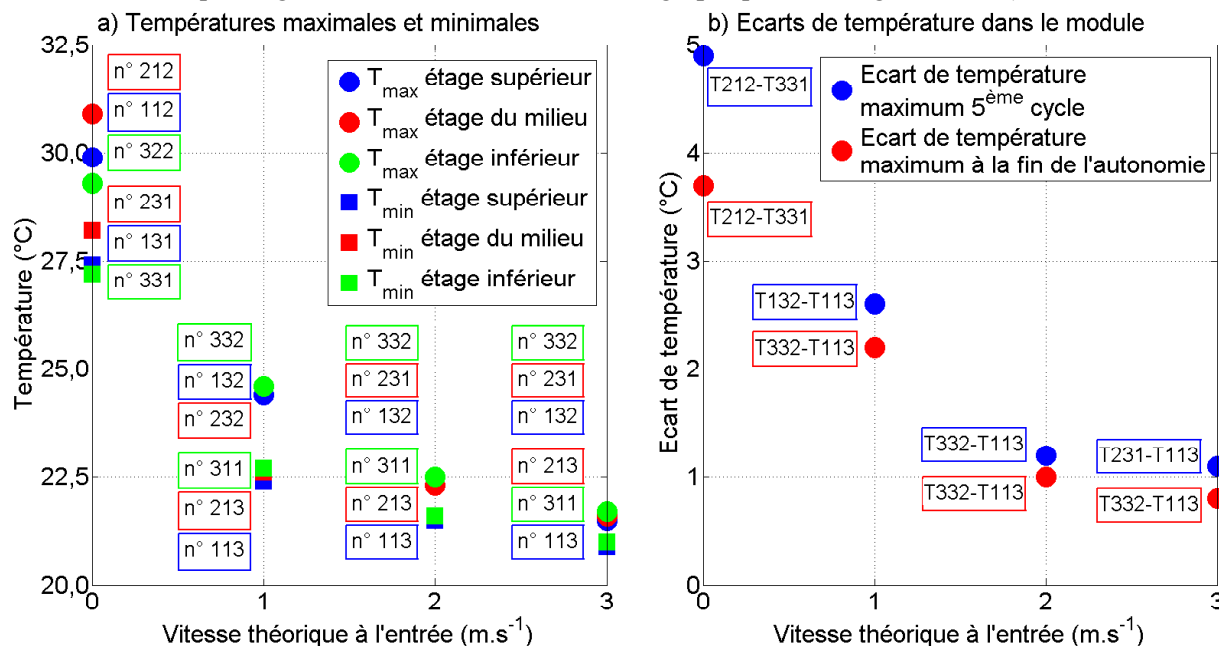


Figure IV.13 : Températures maximales et minimales de chaque étage à la fin de l'autonomie et écart de température maximal sur le cinquième cycle ainsi qu'à la fin de l'autonomie en fonction de la vitesse

Le graphique de la Figure IV.13a) montre que lorsque la vitesse de l'écoulement augmente, les températures maximales (ronds) et minimales (carrés) de tous les étages diminuent. Par exemple, la température maximale de l'étage du milieu à la fin de l'autonomie vaut $30,9^\circ\text{C}$ en convection naturelle et diminue à $21,6^\circ\text{C}$ lorsqu'une vitesse de 3 m.s^{-1} est imposée à l'entrée de la section d'essais. Pour les essais en convection forcée, il faut noter que les températures maximales sont toujours mesurées sur les accumulateurs dont le numéro

comporte un 3 aux dizaines (aval du module). Pour les températures minimales, le chiffre des dizaines du numéro de la cellule est 1 (amont du module). Cela signifie que l'échange thermique entre l'air et les premiers accumulateurs réchauffe l'air qui à son tour va fournir de l'énergie aux cellules placées à l'aval de la section d'essais. Le champ de température est donc complètement modifié par rapport aux résultats de l'essai S1E1, pour lequel, le point chaud du module se situe au centre.

L'écart de température entre l'accumulateur le plus chaud et le plus froid semble diminuer lui aussi lorsque le débit augmente sur la Figure IV.13a). Il est tracé sur la Figure IV.13b). qui propose deux séries de points :

- l'écart de température entre l'accumulateur le plus chaud et l'accumulateur le plus froid à la fin de l'autonomie de la batterie (points rouges);
- et l'écart maximum mesuré sur le cinquième cycle de roulage réel (points bleus).

Il est visible sur le graphique que l'écart de température entre l'accumulateur le plus chaud et le plus froid diminue au cours de la sollicitation lorsque la vitesse d'entrée de l'écoulement augmente. A la fin de l'autonomie, cet écart de température passe de 3,7°C en convection naturelle à 0,8°C en convection forcée, avec une vitesse d'entrée de 3 m.s⁻¹.

En conclusion, une grande vitesse d'écoulement en entrée de la section d'essais permet de limiter considérablement la montée en température du module d'une part, mais surtout de mieux uniformiser la température de tous les accumulateurs du module, puisque l'écart de température diminue fortement, d'autre part. Les résultats concernant les températures sont fournis avec une incertitude de mesure d'environ 0,16°C (Figure IV.13 a)), tandis que les écarts sont fournis avec une incertitude de 0,24°C Figure IV.13 b).

A ce stade de l'étude, il semble donc qu'une forte vitesse d'air à l'entrée de la section d'essais (de 2 ou 3 m.s⁻¹) permette, dans le cas d'une sollicitation réelle, une gestion thermique convenable du module d'accumulateurs. En régulant la température de l'air en entrée, il est possible de garder un niveau de température dans les limites d'utilisation de la batterie (entre -30°C et 40°C), tout en conservant un écart de température minimal (jusqu'à moins de 1°C) entre les accumulateurs. De plus, en maintenant une température de consigne de 25°C sur l'air en entrée, il est possible de garder le module dans des conditions optimales de température (entre 25°C et 30°C), car l'échauffement maximum pendant les cinq cycles de roulage réels est inférieur à 3°C.

De prime abord, les résultats présentés dans ce paragraphe précédent semblent conforter un management thermique de la batterie avec une ventilation forcée. Cependant, il faut rappeler que dans un pack batterie complet constitué de ce type d'éléments Li-ion, il y aurait environ deux mille pièces (soit soixante-quatorze modules), comparativement aux vingt-sept simulées dans le banc d'essais. Ainsi, obtenir une aussi bonne uniformité du champ de température devient nettement plus complexe. En première approximation, si tous les modules sont alignés, la perte de charge deviendrait très importante, ce qui nécessiterait d'utiliser un ventilateur plus puissant pour un même débit.

Pour l'estimation d'un ventilateur équivalent, il convient de caractériser l'écoulement d'air. Cela permettra de calculer un coefficient d'échange thermique, avant d'évaluer la proportion de la consommation électrique d'un ventilateur nécessaire à la production d'un tel écoulement.

II.2. Etude aéraulique et thermique de la série d'essais S1

Lors des essais, des mesures aérauliques sont réalisées, dans le but de caractériser l'écoulement.

II.2.1. Mesures aérauliques

Ces mesures concernent en particulier le débit de l'écoulement, la pression dans la section d'essais, et la perte de charge induite par le module d'accumulateurs. La vitesse de l'air à l'entrée de la section d'essais est également mesurée, mais l'état dégradé du capteur ne permet pas d'assurer une mesure de qualité. Avant chaque essai, l'équilibre thermique a été attendu : une fois l'écoulement établi, la sollicitation électrique n'est activée que lorsque que les températures de tous les capteurs sont constantes dans la section d'essais. Les quatre graphiques de la Figure IV.14 permettent de montrer le caractère constant de l'écoulement sur la durée des essais :

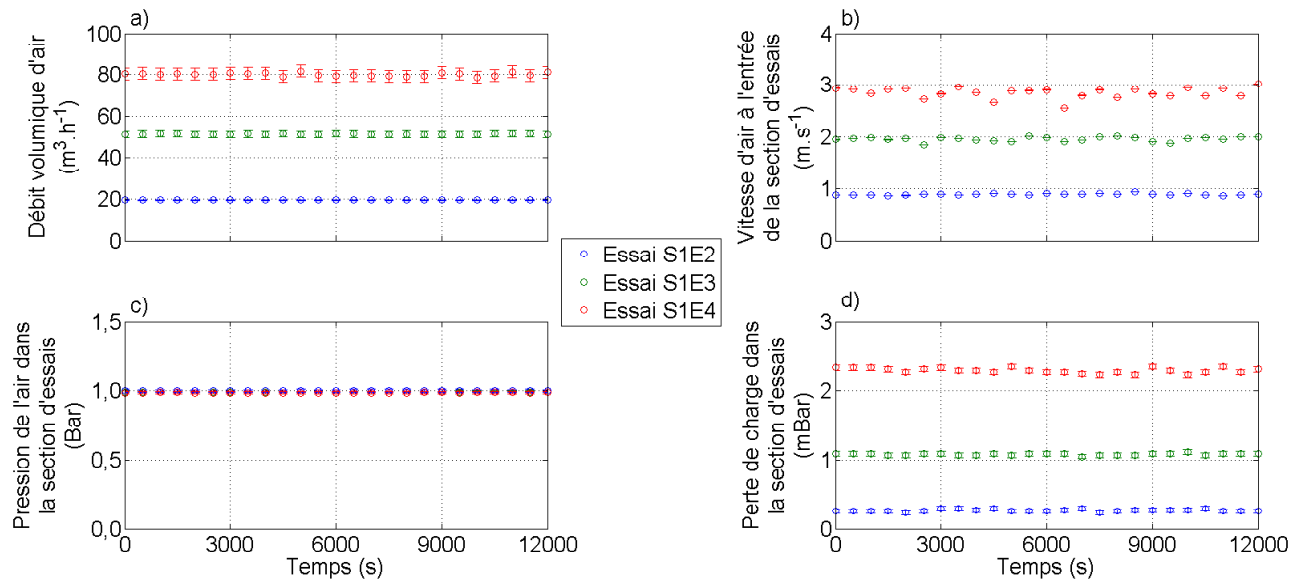


Figure IV.14 : Mesures aérauliques pendant l'écoulement

L'incertitude de mesure élargie reste raisonnable pour les quatre mesures présentées ici (Figure IV.14). Une très faible variation de la régulation du débit est enregistrée à partir de 4700 s sur l'essai S1E4 sans générer cependant un écart de valeur significatif. Ce phénomène impacte légèrement la mesure de la perte de charge pour le même essai.

La caractérisation de l'écoulement (hydrodynamique et thermique) nécessite le calcul de nombre adimensionnels. Le calcul des nombres de Reynolds, Prandtl et Nusselt est réalisé dans le paragraphe suivant (Chapitre IV.II.2.2.)

II.2.2. Caractérisation hydrodynamique et thermique de l'écoulement

Le nombre de Reynolds permet de connaître le régime d'écoulement (écoulement de type laminaire, de transition, ou turbulent). Le nombre de Prandtl caractérise la comparaison entre la rapidité des phénomènes thermiques et des phénomènes hydrodynamiques. En d'autres termes il quantifie l'effet du profil de vitesse dans la section d'essais sur le profil de température. Enfin, le nombre de Nusselt, fourni par des corrélations de la littérature, est exprimé en fonction de ces deux premiers nombres adimensionnels. Il représente le rapport du flux total sur le flux conductif seul. Il convient donc d'estimer les propriétés physiques et géométriques qui interviennent dans le calcul de ces nombres adimensionnels.

Le diamètre hydraulique est la dimension caractéristique d'un canal pour un d'écoulement donné. Il correspond au diamètre si la conduite est cylindrique. Pour d'autres géométries, il vaut 4 fois l'aire de la section de passage du fluide sur le périmètre mouillé (c'est-à-dire la longueur de contours de la géométrie en contact avec le fluide). Les valeurs calculées pour le périmètre mouillé, l'aire de la section de passage et le diamètre hydraulique sont fournies dans le Tableau IV-11 :

périmètre mouillé (m)	Aire de la section de passage de l'air (m ²)	Diamètre hydraulique (m)
1,19	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV-11 : Valeurs calculées pour le périmètre mouillé, l'aire de la section de passage et le diamètre hydraulique

Les données du Tableau IV-11 permettent d'estimer la vitesse moyenne de l'air au sein du module d'accumulateurs, à partir de la valeur moyenne du débit (en raison de l'uniformité des mesures présentées sur la Figure IV.14a)). Les valeurs des vitesses d'air moyennes dans le module sont répertoriées dans le Tableau IV-12 pour les essais en convection forcée de la série d'essais S1 :

Vitesse moyenne de l'air à l'intérieur du module (m.s ⁻¹) pour l'essai S1E2	Vitesse moyenne de l'air à l'intérieur du module (m.s ⁻¹) pour l'essai S1E3	Vitesse moyenne de l'air à l'intérieur du module (m.s ⁻¹) pour l'essai S1E4
$3,0 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,5$	$12,4 \pm 0,9$

Tableau IV-12 : Vitesse calculée à l'intérieur du module pour les essais S1E2, S1E3 et S1E4

Les vitesses estimées dans le Tableau IV-12 sont environ 3,8 fois plus grandes que celles calculées à l'entrée de la section d'essais. Cette valeur est identique au rapport de l'aire de la section d'entrée sur l'aire de la section de passage dans la zone de tests, en raison de la conservation du débit.

Pour le calcul de la masse volumique de l'air, celui-ci est supposé être un gaz parfait, ce qui est une hypothèse raisonnable dans la gamme de température (10 à 60°C) et de pression (environ 1 Bar) où les essais sont réalisés. La masse molaire de l'air est prise égale à $28,95 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ [139]. La constante universelle des gaz a pour valeur $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [140]. La température T_{moyenne} (K) utilisée pour calculer l'ensemble des propriétés physiques de l'air est prise comme la moyenne des températures mesurées par les capteurs Tg_1 et Tg_4 . L'équation d'état du gaz parfait s'écrit (équation IV.1) :

$$\rho_{\text{air}} = \frac{P}{\frac{R_g}{M_{\text{air}}} \cdot T_{\text{moyenne}}} \quad \text{IV.1}$$

La température de l'air mesurée à l'entrée de la section d'essais (capteur Tg_1), en aval de la section d'essais (capteur Tg_4), et la température moyenne de l'écoulement (désignée par la légende T_{moyenne}) sont tracées sur les graphiques de la Figure IV.15 pour les trois essais réalisés en convection forcée (S1E2, S1E3 et S1E4).

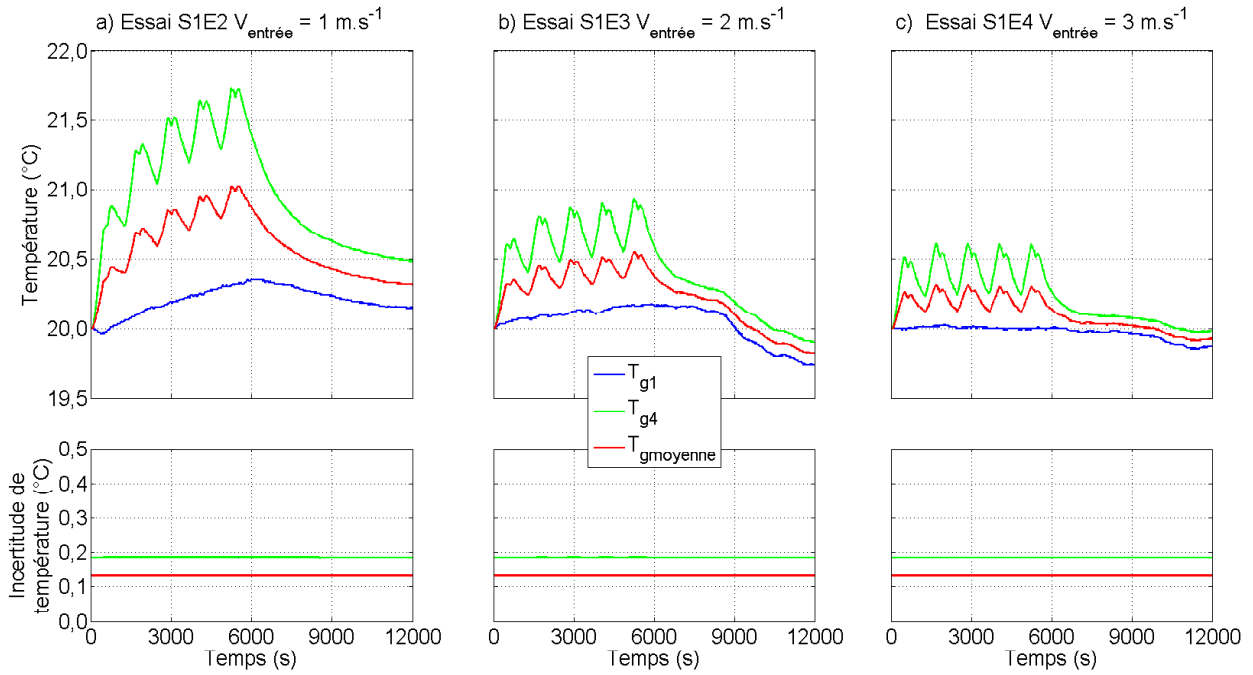


Figure IV.15 : Evolution de la température de l'air en amont, en aval, et en moyenne dans la conduite pour l'essai accompagnées de leurs incertitudes de mesures respectives

L'évolution de la température de l'air en amont de la section d'essais (courbes de température bleues) est relativement constante au cours des trois essais. Cependant, avec une vitesse d'air théorique en entrée de 1 m.s^{-1} , une petite augmentation de la température ($0,4^\circ\text{C}$, et $0,2^\circ\text{C}$ pour 2 m.s^{-1}) est enregistrée pendant la sollicitation, car le capteur est probablement placé un peu trop près du module d'accumulateurs. La température d'air en sortie de section d'essais (T_{g4}) est très marquée par le profil de roulage, puisque les cinq cycles de roulage réels sont parfaitement distincts. L'augmentation maximale de température de l'air en aval du module est de $1,7^\circ\text{C}$, $0,9^\circ\text{C}$ et $0,6^\circ\text{C}$ respectivement pour les essais S1E2, S1E3 et S1E4. La moyenne des deux températures suit bien évidemment le profil induit par la température T_{g4} , mais en est inférieure en raison de l'évolution de la température d'air en amont du module. Sur les capteurs de température, l'incertitude de mesure est légèrement inférieure à $0,2^\circ\text{C}$.

En ce qui concerne l'estimation de la viscosité dynamique, la relation est issue de [141]. Pour appliquer cette relation, il est nécessaire d'utiliser les propriétés critiques de l'air, c'est-à-dire la température critique qui vaut $T_c = -140,6^\circ\text{C}$ et la pression critique $P_c = 37,7$ bars. Il faut que la pression soit modérée, c'est-à-dire qu'elle doit être supérieure à 250 Pa et que la pression réduite $P_R = P/P_c$ est inférieure à $0,18 \cdot T_R - 0,1$, où $T_R = T/T_c$. Dans ces conditions la viscosité de l'air peut être calculée à partir des relations (équations IV.2 à IV.4) :

$$\mu_{\text{air}} \cdot \psi = f(T_R) \quad \text{IV.2}$$

$$\psi = 6,755 \cdot 10^8 \cdot T_c^{0,167} \cdot M_{\text{air}}^{-0,5} \cdot \rho_c^{0,667} \quad \text{IV.3}$$

Avec ρ_c est la masse volumique de l'air calculée en fonction de T_c et P_c . L'air est un composé non polaire et donc :

$$f(T_R) = 4,61 \cdot T_R^{0,618} - 2,04 \cdot e^{(-0,449 \cdot T_R)} + 1,94 \cdot e^{(-4,058 \cdot T_R)} + 0,1 \quad \text{IV.4}$$

La capacité thermique de l'air est calculée à partir des données fournies dans [142] et dépend de la température moyenne de l'air :

$$c_{p \text{ air}} = 1022,52 - 0,175903 \cdot T + 0,402136 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,486946 \cdot 10^{-7} \cdot T^3, \quad \text{IV.5}$$

avec T (en K)

La conductivité thermique est quant à elle interpolée linéairement à partir des données de [140] en fonction de la température moyenne de l'air. La masse volumique, la viscosité dynamique de l'air, et les paramètres calculés précédemment, permettent d'estimer le nombre de Reynolds de l'écoulement (équation IV.6) :

$$Re = \frac{\rho \cdot u_{mod} \cdot D_h}{\mu_{air}} \quad IV.6$$

Le nombre de Prandtl représente le rapport entre la viscosité cinématique et la diffusivité thermique :

$$Pr = \frac{\mu_{air} \cdot c_{p\ air}}{\lambda_{air}} \quad IV.7$$

La corrélation utilisée pour calculer le nombre de Nusselt dépend du régime d'écoulement dans la section d'essais. En régime laminaire, la corrélation de Sieder et Tate est utilisée :

$$Nu = 1,86 \cdot (Re \cdot Pr \cdot D_h / L_{mod})^{0,33} \cdot \left(\frac{\mu_{air}}{\mu_{paroi}} \right)^{0,14} \quad IV.8$$

Dans cette relation, L est la longueur totale du module, en supposant que les interstices entre deux accumulateurs dans la direction parallèle à l'écoulement sont pleins. Dans le calcul, la viscosité est prise à la température moyenne de l'air, et la viscosité à la paroi μ_p est calculée à la température de paroi moyenne de tous les éléments. La corrélation IV.8 peut être utilisée si le nombre de Reynolds est compris entre 100 et 2100, si le rapport L/D_h (valant 35) est strictement inférieur au produit $0,1 \cdot Re \cdot Pr$ (qui vaut 80), et si le nombre de Prandtl est strictement compris entre 0,6 et 100.

Dans le cas où le régime d'écoulement est turbulent, la corrélation de Colburn est utilisée, puisqu'elle est valable si le nombre de Prandtl est strictement compris entre 0,5 et 100 (équation IV.9).

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3} \quad IV.9$$

Il faut noter que la viscosité dynamique doit être calculée à la température de film, qui est la moyenne entre la température de mélange et la température de paroi, pour pouvoir utiliser la relation IV.9. En première approximation, il est supposé ici que la température de mélange et la température moyenne de paroi sont confondues dans le module d'accumulateurs, en raison de la proximité des cellules.

Le rapport entre la longueur de la section d'essais et le diamètre hydraulique vaut 35, ce qui correspond à un écoulement en tube court. Il convient donc d'utiliser la correction appropriée pour calculer la valeur finale du nombre de Nusselt. Pour un rapport entre la longueur de la conduite et le diamètre hydraulique compris entre 20 et 60, la correction du nombre de Nusselt est donnée par la relation IV.10 :

$$Nu_{\text{tubes courts}} = Nu \cdot \left[1 + 6 \cdot \frac{D_h}{L_{mod}} \right] \quad IV.10$$

Finalement, à partir du nombre de Nusselt moyen, il est possible de déduire un coefficient de transfert de chaleur moyen h lié à l'écoulement d'air entre les accumulateurs pour un écoulement laminaire :

$$Nu = \frac{h \cdot D_h}{\lambda_{air}} \quad IV.11$$

Et pour un écoulement turbulent :

$$Nu_{\text{tubes courts}} = \frac{h_{\text{tubes courts}} \cdot D_h}{\lambda_{air}} \quad IV.12$$

Les valeurs moyennes, sur la durée d'un essai, des nombres adimensionnels et du coefficient d'échange thermique sont données dans le Tableau IV-13 :

Référence de l'essai	Nombre de Reynolds moyen sur l'essai	Régime d'écoulement	Nombre de Prandtl moyen sur l'essai	Nombre de Nusselt moyen sur l'essai	h moyen sur l'essai ($W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$)	Nombre de Nusselt (tubes courts) moyen sur l'essai	h (tubes courts) moyen sur l'essai ($W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$)
S1E2	1140 ± 40	Laminaire	$0,7 \pm 1,4.10^{-2}$	$5,3 \pm 7,1.10^{-2}$	$23,0 \pm 6,4.10^{-1}$		
S1E3	2980 ± 140	Transition	$0,7 \pm 1,4.10^{-2}$	$12,3 \pm 4,5.10^{-1}$	$55,0 \pm 2,0$	$14,5 \pm 5,4.10^{-1}$	$64,0 \pm 3,0$
S1E4	4680 ± 240	Transition	$0,7 \pm 1,4.10^{-2}$	$17,6 \pm 7,2.10^{-1}$	$78,0 \pm 4,0$	$20,8 \pm 8,5.10^{-1}$	$92,0 \pm 4,0$

Tableau IV-13 : Nombres adimensionnels et coefficients de transfert thermique pour les essais S1E2, S1E3 et S1E4

Le Tableau IV-13 montre que pour l'essai S1E2, l'écoulement est laminaire car le nombre de Reynolds est inférieur à 2300. Pour les deux autres essais, un régime de transition entre un écoulement laminaire et un écoulement turbulent est atteint car le nombre de Reynolds se situe dans la gamme comprise entre 2300 et 10^4 . Le nombre de Prandtl est constant quelque soit l'essai puisqu'il ne dépend que des propriétés du fluide. Le nombre de Nusselt, quant à lui augmente lorsque le débit d'air croît. Cela signifie que le transfert thermique par convection devient de plus en plus important dans le module d'accumulateurs, ce qui se traduit par un coefficient d'échange thermique croissant avec le débit. Ce résultat permet d'expliquer la diminution de la température moyenne, et de l'écart maximal de température entre les cellules (Figure IV.13). Les incertitudes de mesure élargies restent raisonnables, car même pour le débit le plus élevé, l'incertitude sur le coefficient d'échange thermique reste inférieure à 5%. La correction pour prendre en compte l'effet de la longueur de la conduite augmente le coefficient d'échange thermique de $9 W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$ sur l'essai S1E3, et de $14 W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$ sur l'essai S1E4.

Une modélisation numérique 3D, réalisée à partir d'un logiciel CFD, proposée en annexe (ANNEXE XV, page 260), a permis de calculer le coefficient d'échange thermique moyen pour chaque accumulateur pris individuellement, et pour des sollicitations à courant constant de $0,5C$. Ces résultats sont tracés comparativement aux coefficients d'échange moyens calculés à partir des corrélations de la littérature et des résultats expérimentaux (Figure IV.16).

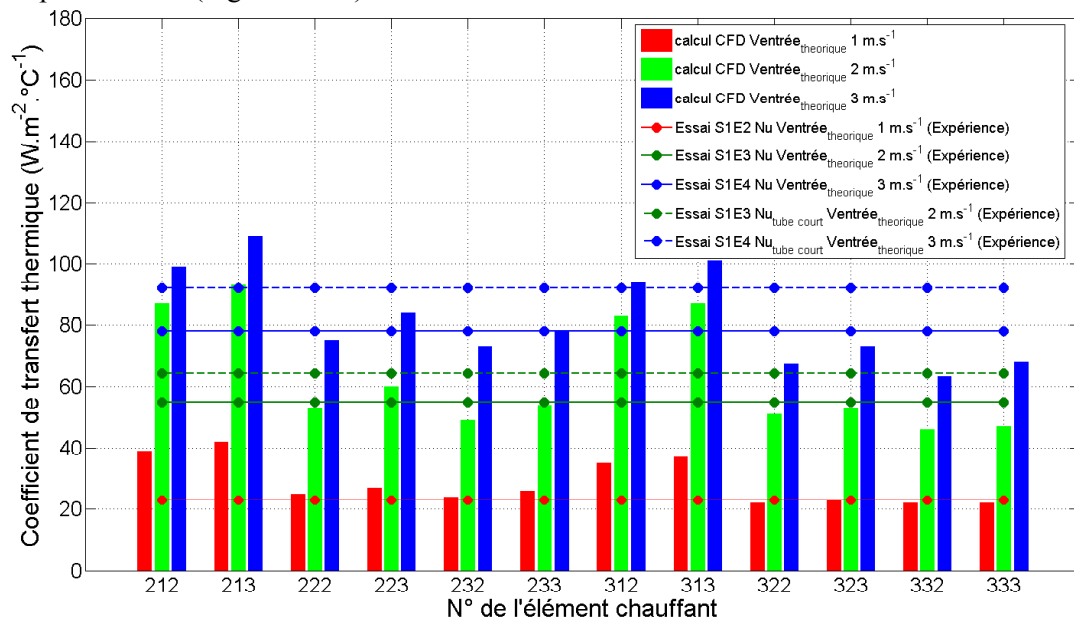


Figure IV.16 : Comparaison entre les coefficients d'échanges obtenus expérimentalement et les coefficients d'échange locaux calculés numériquement

La comparaison du coefficient d'échange moyen calculé à partir des données de l'essai S1E2 (barres rouges sur la Figure IV.16), et des résultats numériques obtenus (calcul en écoulement laminaire) montre une différence entre les éléments chauffants 212, 213, 312, 313 et les autres du module. Les quatre éléments avec le chiffre 1 aux dizaines dans leur numéro correspondent aux accumulateurs situés à l'entrée du module. Pour ces éléments, il y a une grande différence entre le coefficient d'échange thermique calculé numériquement et celui obtenu avec la corrélation de Sieder et Tate (la valeur est environ doublée numériquement par rapport à la valeur expérimentale). Pour les huit autres accumulateurs, situés dans leur sillage, l'accord est en revanche très bon.

Un comportement similaire est observé concernant la comparaison de l'essai S1E3 et des résultats numériques. Le coefficient d'échange thermique sur les accumulateurs situés dans le sillage est généralement plus proche de celui calculé expérimentalement pour une canalisation de longueur infinie. Concernant les accumulateurs situés à l'entrée du module (212, 213, 312, 313), le coefficient d'échange corrigé pour un canal court est plus proche des résultats numériques. Cependant les résultats numériques obtenus avec un modèle de turbulence $k-\omega$ SST, qui permet d'allier la performance du modèle $k-\omega$ en très proche paroi, et du modèle $k-\varepsilon$ au milieu du canal, surestiment les données expérimentales de $23 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ en moyenne.

Cette tendance est identique lorsque la vitesse d'entrée théorique est de 3 m.s^{-1} . Le modèle donne toujours un résultat comparable avec les résultats expérimentaux pour les accumulateurs numérotés de 222 à 233 et 322 à 333 avec un écart maximum de $15 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$. Sur les accumulateurs 212, 213, 312 et 313 situés à l'entrée, le modèle permet d'obtenir un résultat légèrement meilleur que celui obtenu pour la vitesse théorique étudiée précédemment. En effet, l'écart moyen entre le calcul expérimental et le calcul numérique est de $9 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$.

Il est donc possible de conclure que les résultats numériques sont corrects une fois l'écoulement établi dans les canaux comparativement aux résultats obtenus expérimentalement. Un écart plus important est toujours constaté sur les accumulateurs situés à l'entrée du module, même lorsque les corrélations de la littérature sont corrigées pour obtenir un coefficient d'échange dans un canal court. Il semble que la longueur d'établissement d'un mm en amont du module, utilisée pour le calcul, ne permette pas de simuler correctement l'effet lié au cisaillement qui y est produit. Le champ de vitesse en entrée de module n'est donc pas représentatif du banc d'essais. Son impact a une influence sur le comportement thermique du module tant que l'établissement de l'écoulement n'est pas réalisé.

Une comparaison avec des valeurs du coefficient d'échange est réalisée avec deux auteurs de la littérature. En 2004, Khateed *et al.* [143] ont calculé un coefficient d'échange de $20 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ pour un module d'accumulateurs de trotinette électrique en convection forcée, ce qui correspond à la valeur calculée pour une vitesse théorique en entrée de 1 m.s^{-1} ici (essai S1E2). D'autre part, Kim et Pesaran (2007) [144] ont calculé un coefficient d'échange thermique valant $60,96 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ en moyenne sur une cellule cylindrique, pour une vitesse estimée dans le module à environ $6,3 \text{ m.s}^{-1}$ calculée dans un espace annulaire de l'épaisseur d'un demi diamètre hydraulique (qui vaut 2,2 mm). Ce second auteur donne un ordre de grandeur équivalent au point réalisé pour l'essai S1E3.

II.3. Utilisation de la convection forcée sur un véhicule électrique

Ces écoulements étant relativement performants du point de vue du management thermique de la batterie à l'échelle d'un module, il est intéressant de connaître la puissance et l'énergie consommée pour un ventilateur permettant de les produire. Ce calcul est réalisé pour différents véhicules électriques du marché (français).

La puissance que doit fournir le ventilateur à l'air pour générer l'écoulement correspond au produit du débit d'air désiré et de la perte de charge provoquée par le module d'accumulateurs, au rendement près. La puissance fournie au fluide est calculée pour les trois débits et pour un module de vingt-sept accumulateurs (Tableau IV-14).

Référence de l'essai	Puissance fournie au fluide pour un module (W)
S1E2	$0,14 \pm 3.10^{-3}$
S1E3	$1,55 \pm 8.10^{-2}$
S1E4	$5,14 \pm 3.10^{-1}$

Tableau IV-14 : Puissance à fournir par le ventilateur à l'air pour le management thermique d'un module

L'étude est étendue à un pack batterie de 2000 accumulateurs. Un tel pack contient 74 modules identiques à celui proposé ici. En considérant tous les modules alignés, et en faisant l'hypothèse que la perte de charge est linéique, il est possible de calculer la puissance que le ventilateur doit fournir pour générer un tel écoulement (Figure IV.17b)).

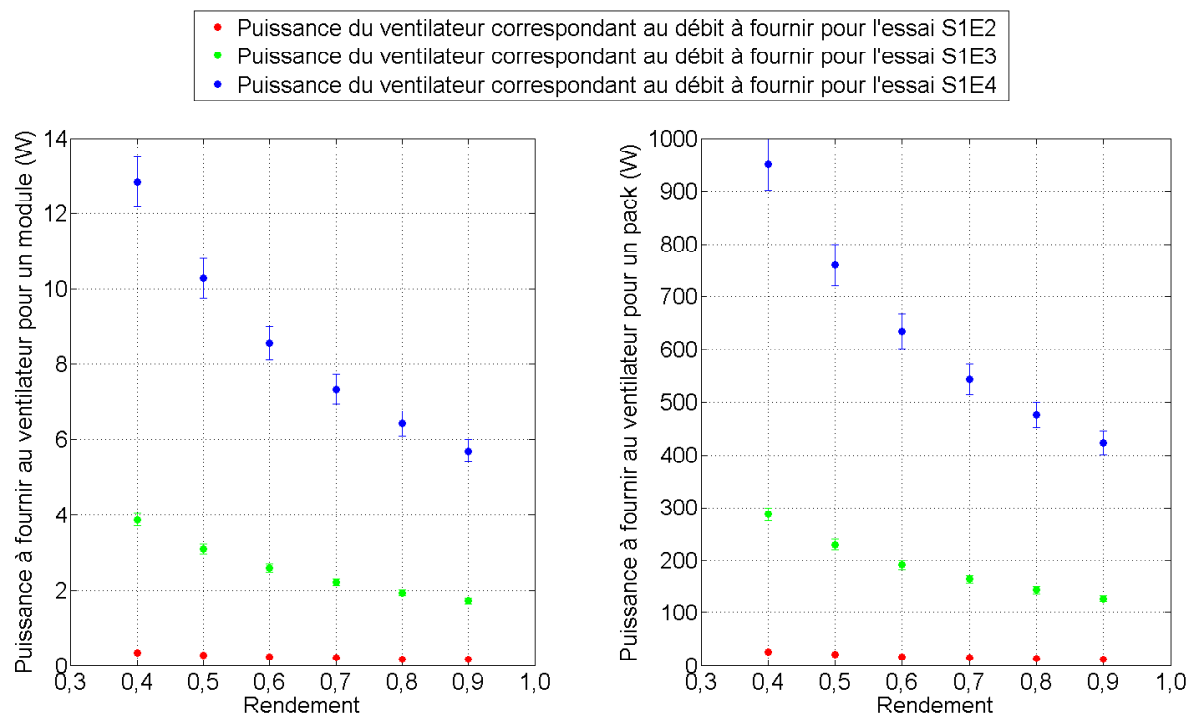


Figure IV.17 : Puissance nécessaire au fonctionnement d'un ventilateur pour rafraîchir a) un module, b) un pack de batterie

La puissance nécessaire au fonctionnement du ventilateur pour le rafraîchissement d'un module est assez raisonnable, puisqu'elle est inférieure à 15 W pour une vitesse d'entrée d'air de 3 m.s^{-1} . En revanche, l'extension au pack complet donne un résultat inacceptable puisque la puissance de rafraîchissement du module pour une vitesse d'entrée d'air de 3 m.s^{-1} est de l'ordre d'un kW pour un ventilateur disposant d'un rendement de 40%. Les valeurs obtenues pour des débits plus faibles sont tout de même raisonnables puisqu'elles ne dépassent pas 300 W. La proportion de l'énergie maximale consommée par le ventilateur (s'il tourne pendant toute la durée de l'autonomie de la batterie) par rapport à l'énergie de trois véhicules 100% électriques du marché français est tracée sur la Figure IV.18. A titre indicatif, l'énergie embarquée dans les packs batteries de la Peugeot Ion, et des Renault Twizy et Zoé est respectivement de 16, 6 et 22 kW.h.

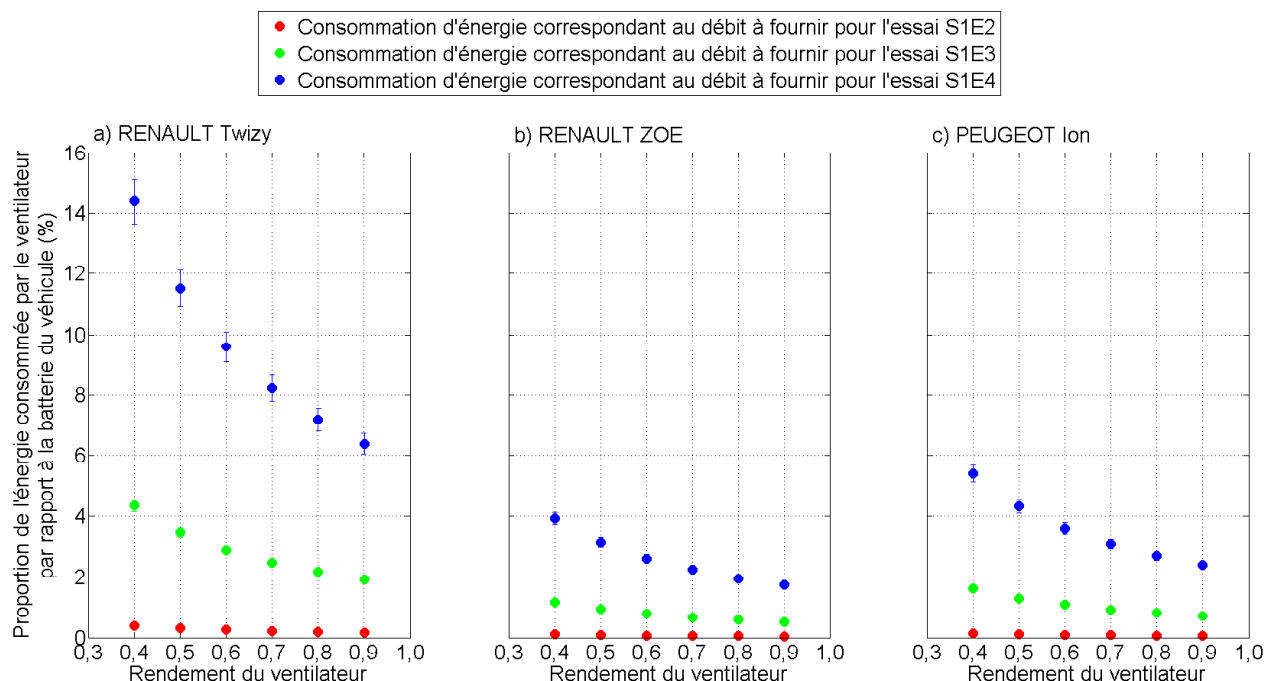


Figure IV.18 : Proportion de l'énergie consommée par le ventilateur en fonction de son rendement pour trois véhicules du marché français : a) Renault Twizy, b) Renault ZOE, et c) Peugeot Ion

La Figure IV.18 présente la proportion d'énergie que le ventilateur consomme sur la durée d'un cycle de roulage. Si le véhicule dispose d'une faible quantité d'énergie embarquée comme le Renault Twizy, (Figure IV.18 a)), un ventilateur qui fonctionne de façon optimale, peut imputer jusqu'à 6% de l'autonomie du véhicule pour générer un écoulement de 3 m.s^{-1} . Pour un véhicule de 22 kW.h d'énergie embarquée (Figure IV.18 b)), le ventilateur peut compter de 2 à 4%, à la même vitesse, sur l'autonomie du véhicule en fonction de son rendement. Le troisième graphique (Figure IV.18 c)) montre des résultats intermédiaires comparativement aux deux premiers véhicules, puisqu'il présente une énergie embarquée de 16 kW.h. Rien qu'au regard de la consommation électrique du ventilateur, ce type de management thermique n'est pas adapté pour les véhicules de faible autonomie. Par ailleurs le Renault Twizy est un quadricycle électrique de petites dimensions pour lequel un management thermique n'est probablement pas nécessaire, en raison des dimensions réduites de son pack batterie. Ces résultats donnent un ordre de grandeur, qui repose sur une hypothèse forte (mise en série des modules). De plus, les besoins en rafraîchissement dépendent des dimensions du module, donc de l'énergie qui est embarquée. Celle-ci est liée au nombre d'éléments et à leur énergie unitaire. Le choix des accumulateurs Li-ion relève de la technologie désirée par le constructeur automobile.

Pour améliorer les performances de la batterie, il est possible de réguler la température de l'air en entrée à 25°C par exemple. Cette température permet au module de rester à une température inférieure à 30°C même avec une vitesse d'air en entrée de 1 m.s^{-1} . Il convient donc d'estimer la puissance maximale nécessaire à apporter au fluide pour le maintenir en température. Un calcul CFD 3D dans une géométrie simplifiée par rapport à celle du module d'accumulateurs a été réalisé pour estimer la température du dernier élément du pack batterie et de l'air en sortie, en supposant que les modules sont alignés les uns à la suite des autres. La longueur totale du pack serait donc de 4,8 m, ce qui n'est pas réaliste, car dans la pratique, les modules peuvent être agencés de différentes manières (notamment en parallèle et non en série) (Figure IV.19).

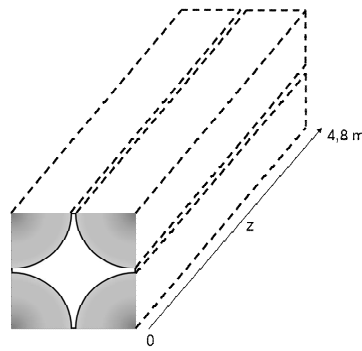


Figure IV.19 : Géométrie utilisée pour le modèle de pack

Cela permet tout de même d'obtenir un ordre de grandeur des températures dans cette configuration. Le calcul a été réalisé à partir d'une sollicitation à 0,5C en régime permanent (paragraphe Chapitre I.II. page 264). La puissance nécessaire pour simuler le comportement des éléments à 0,5C (0,14 W) est environ deux fois plus faible que la puissance moyenne d'un cycle réel (0,30 W). La vitesse utilisée en entrée du pack correspond celle estimée dans le module pour une vitesse théorique en entrée de 1 m.s^{-1} (soit 3 m.s^{-1} , Tableau IV-12). Les résultats numériques sont présentés sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** :

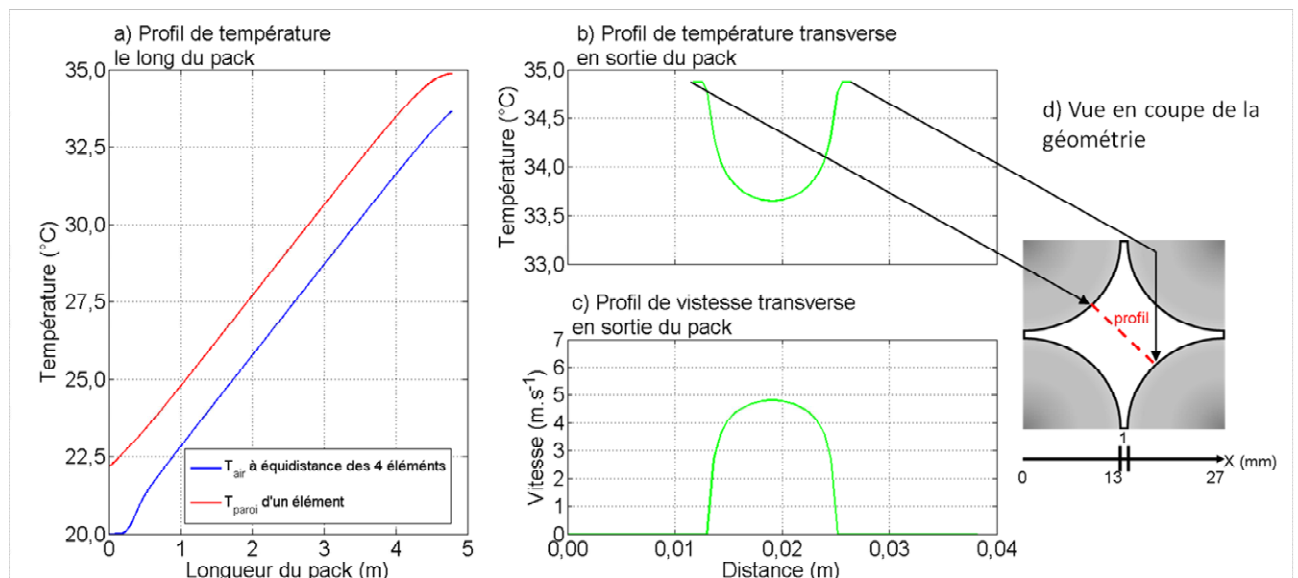


Figure IV.20 : Températures estimées à partir de la simulation CFD d'un pack batterie sollicité à 0,5C, accompagnées du profil de vitesse entre les éléments, et de la géométrie utilisée pour le calcul

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**a) montre que l'évolution de la température des éléments et de l'air dans le long du pack de 2000 éléments est linéaire, une fois le régime permanent atteint. En entrée de pack, la température de l'air n'est pas linéaire en raison de l'établissement de l'écoulement. En sortie du pack batterie, la température de l'air est estimée à $33,7^{\circ}\text{C}$, et la température des éléments avoisine $34,9^{\circ}\text{C}$. Cet écart est très bien mis en évidence par la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**b), qui décrit le profil de température à la sortie du pack, selon la coupe proposée par la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**d). La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**c) montre le profil de vitesse établi dans le module. De la paroi des éléments au centre du canal, la vitesse augmente de 0 à $4,8\text{ m.s}^{-1}$, en raison de la couche limite. Cela justifie la vitesse moyenne de 3 m.s^{-1} calculée dans le module à partir des données expérimentales. Dans ces conditions, le management thermique utilisant un écoulement d'air n'est pas satisfaisant en terme de management thermique, puisqu'un écart de $14,9^{\circ}\text{C}$ est enregistré entre les éléments situés à l'entrée du pack et ceux positionnés à la sortie.

A partir de la température estimée par le calcul, il est possible d'estimer la puissance nécessaire pour recycler cet air et faire redescendre sa température à l'entrée du pack à 20°C, avec un débit de 19,4 m³h⁻¹. La puissance estimée vaut 87 ± 1 W. La proportion de l'énergie nécessaire au fonctionnement du ventilateur et à la régulation de la température de l'air à l'entrée du pack est fournie pour une sollicitation à 0,5C, une vitesse théorique d'air à l'entrée du pack de 1 m.s⁻¹, et les trois véhicules électriques français sur la Figure IV.21.

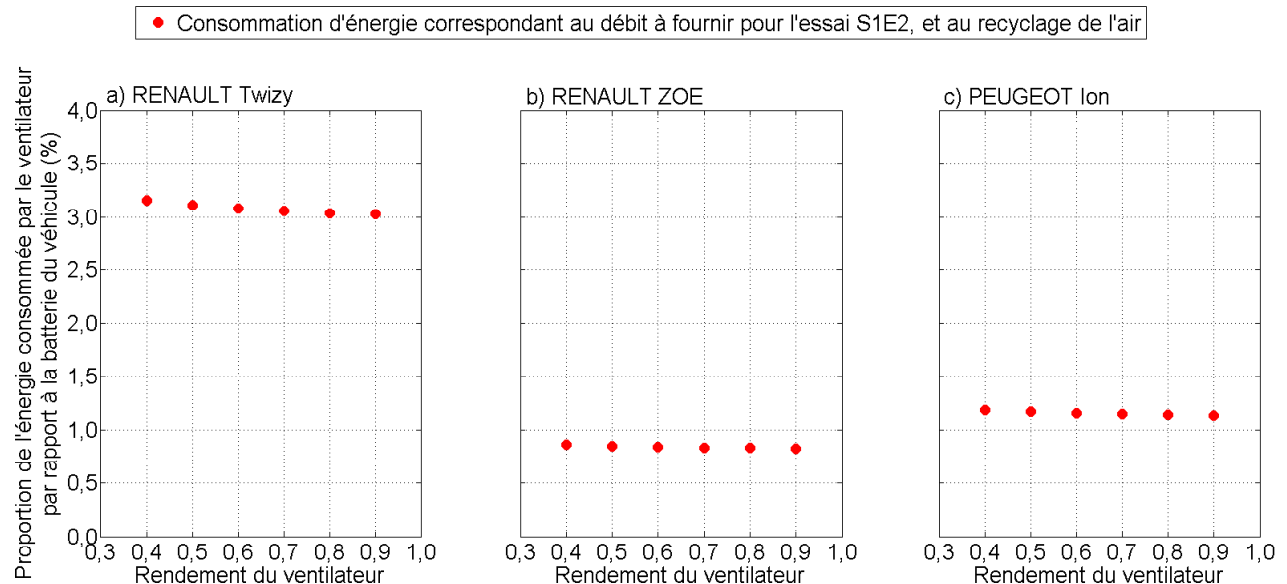


Figure IV.21 : Proportion de la consommation électrique de l'énergie embarquée pour un management thermique à air en sollicitation à 0,5C, et une vitesse d'air théorique en entrée de 1 m.s⁻¹

La Figure IV.21 montre ce qu'impute l'utilisation d'un management thermique à air employant un ventilateur (avec différents rendements) et une régulation de la température d'air disposant d'un rendement de 1, c'est-à-dire que l'échangeur de chaleur présente une efficacité de 1. Dans ce cas, la proportion d'énergie dépend évidemment de l'énergie embarquée sur le véhicule. Pour un véhicule de faible autonomie, un tel système consomme plus de 3% de l'énergie, alors que pour un véhicule de plus grande autonomie, la consommation devient inférieure à 1%.

Bien que l'énergie imputée à la batterie par l'utilisation du ventilateur soit relativement faible, et dépend, bien entendu de l'énergie embarquée sur le véhicule, ce système a tout même certaines difficultés à remplir son rôle de management thermique du point de vue de l'uniformité du champ de température parmi les éléments.

L'agencement des modules est spécifique au choix de chaque constructeur. Idéalement, les modules doivent être mis en parallèle. Cependant, la ventilation en parallèle n'est pas forcément appliquée en raison du surcoût du dispositif d'une part, et des problèmes liés à l'équilibrage. Finalement, la mise en série des modules est malgré tout une solution plus simple pour les constructeurs.

III. Simulations de défauts

Le banc expérimental BATman air est équipé d'un accumulateur central qui offre la possibilité de simuler des déséquilibres dans le module d'accumulateurs. Deux types de défauts ont été simulés. Le premier consiste à créer une hétérogénéité de température volontairement dans le module dans le but de constater s'il

est possible de détecter un accumulateur qui vieillit prématurément par rapport à ses voisins. Le second consiste à simuler un emballement thermique (dans les limites du banc expérimental), dans un but de prédiction, et de détection du défaut.

III.1. Déséquilibre thermique

Au cours de son vieillissement, un accumulateur voit sa résistance interne s'accroître [145], en raison notamment de la croissance de la couche à l'interface solide-électrolyte (SEI, solid electrolyte interphase). Il s'agit d'une couche de passivation de lithium métallique qui se dépose à la surface de l'électrode négative au cours de la première charge de l'accumulateur. Pour des températures supérieures à 45°C, la couche S.E.I se dissout créant un sel de lithium moins perméable aux cations, induisant une augmentation de la résistance de l'accumulateur. D'autres mécanismes augmentant l'impédance de l'accumulateur interviennent au cours de sa vie, comme la pollution de la SEI par des ions métalliques, ou encore, les propriétés oxydantes de l'électrode positive qui deviennent le facteur principal de vieillissement pour une température élevée.

Ainsi un champ de température hétérogène peut engendrer une différence de niveau de vieillissement pour les accumulateurs d'un même pack batterie [61]. Le banc expérimental permet de tester l'effet d'un accumulateur dont la résistance serait supérieure à celle de ses voisins. En effet, l'élément 222 situé au centre du module dispose d'une alimentation électrique qui lui est entièrement dédiée, alors que ses homologues sont connectés en série. De plus, il dispose de fils de connectiques avec un diamètre plus gros permettant l'utilisation de courants électriques plus élevés.

Ainsi, la puissance générée dans l'élément chauffant numéroté 222 est doublée par rapport à celle injectée dans la cartouche chauffante des autres éléments (Figure IV.22).

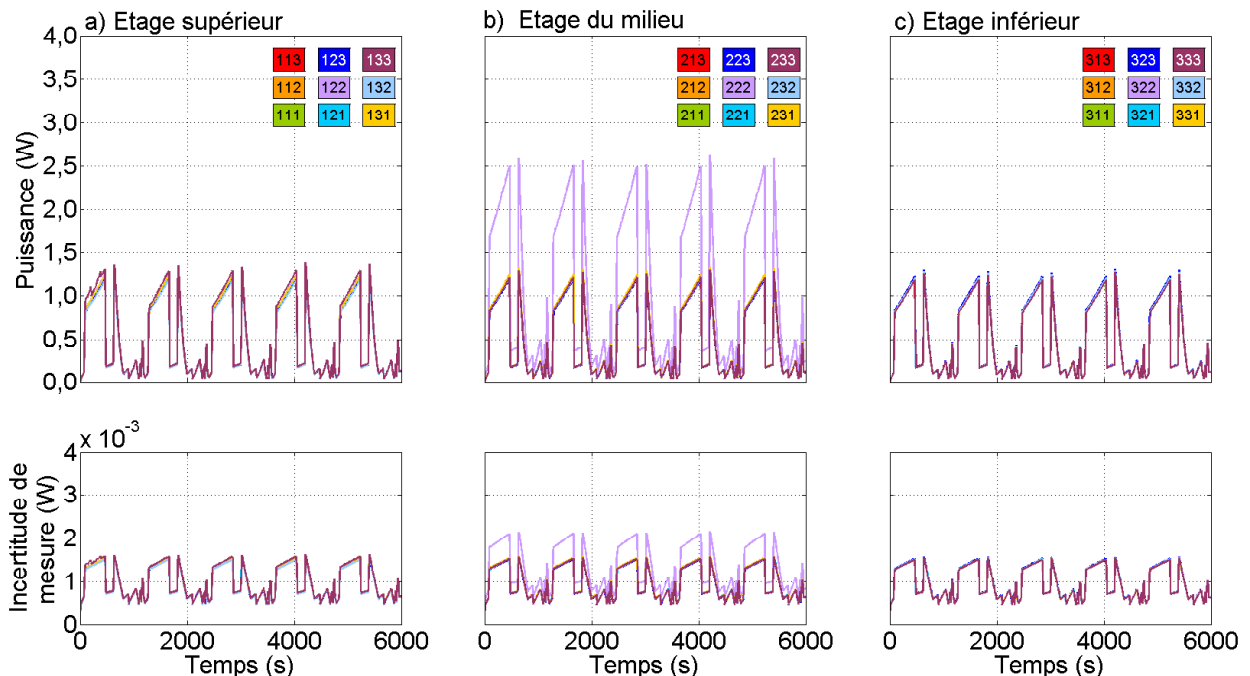


Figure IV.22: Puissance fournie aux éléments chauffants dans un module déséquilibré

La température mesurée en réponse à la sollicitation de la Figure IV.22 est tracée sur les graphiques de la Figure IV.23 :

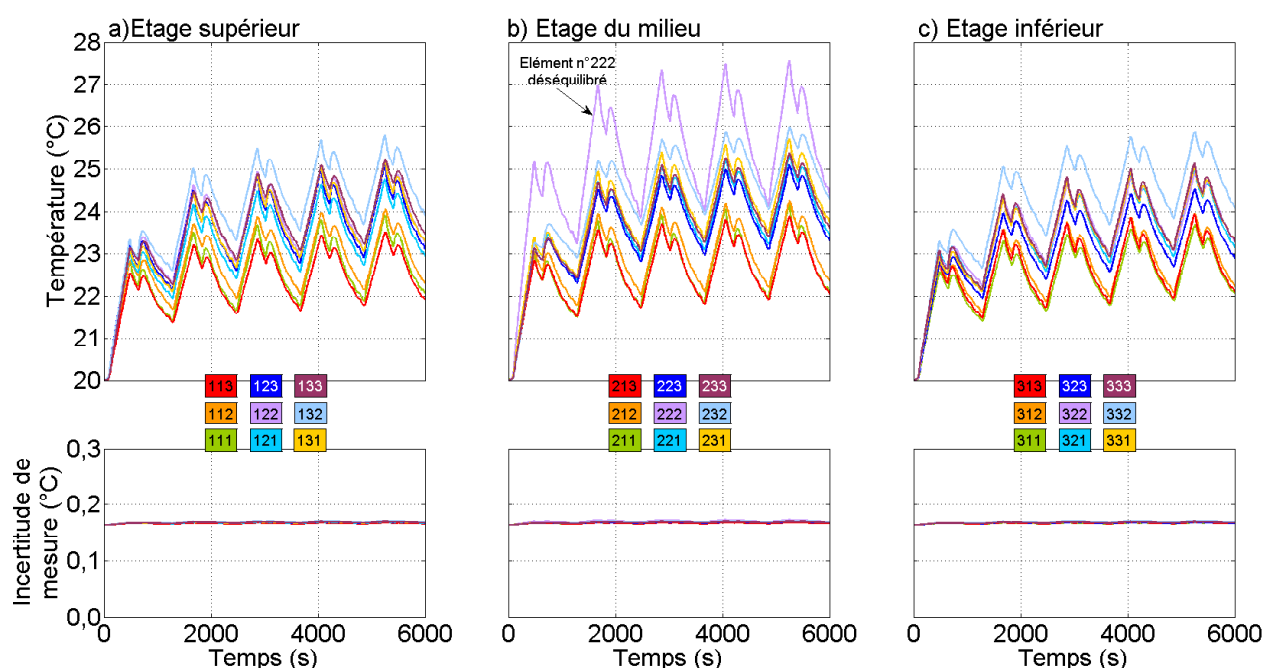


Figure IV.23 : Température mesurée sur les éléments de lorsque l'accumulateur 222 chauffe deux fois plus que ses voisins avec une vitesse d'air théorique en entrée de 1 m.s^{-1}

Sur la Figure IV.23, le module est soumis à un écoulement de $19,4 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, soit une vitesse théorique en entrée du module de 1 m.s^{-1} . La température de l'élément 222 se démarque nettement de celle des autres éléments chauffants, parmi les trois graphiques de la Figure IV.23, car elle est toujours supérieure au cours des cycles. A la fin de l'autonomie (3270 s de sollicitation), sa température est de $25,7^\circ\text{C}$. Les écarts de température obtenus en réalisant la différence entre la température mesurée sur chaque élément entre le module déséquilibré et le module équilibré (point S1E2) sont représentés sur le graphique de la Figure IV.24:

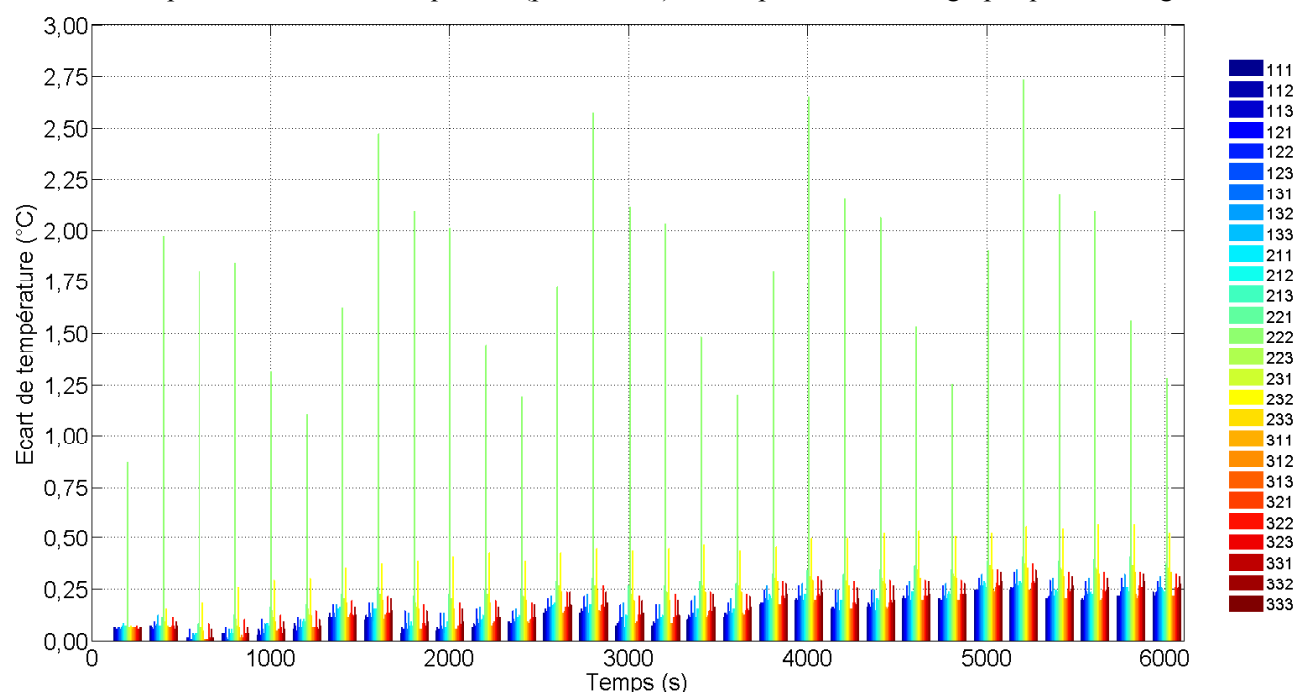


Figure IV.24 : Ecart de température locaux entre le module en défaut et le module équilibré

Sur la Figure IV.24 l'accumulateur présentant le plus grand écart de température entre le cas équilibré et le cas déséquilibré est naturellement l'accumulateur en défaut. Sur la durée de l'autonomie de la batterie (3270

s), le plus grand écart de température obtenu pour cet élément vaut $2,6^{\circ}\text{C}$ pour une puissance doublée dans la cellule. Les autres éléments s'échauffent d'un écart variant entre $0,1$ à $0,2^{\circ}\text{C}$ entre les deux cas. Parmi ces cellules, l'élément 232 (jaune) se détache du lot avec un écart de température légèrement supérieur, compris entre $0,4$ et $0,5^{\circ}\text{C}$ à la fin de l'autonomie du véhicule. Sa position dans le sillage de l'accumulateur en défaut explique cette différence. Pour les accumulateurs fonctionnant normalement, l'écart le plus faible est obtenu à l'amont du module et le plus élevé à l'aval.

En raison du besoin de minimiser les dimensions du pack batterie, la faible distance entre les accumulateurs ne permet pas en pratique d'instrumenter chaque élément en paroi. Le module réalisé ici, bien que constitué d'éléments factices est représentatif d'un module réel du point de vue géométrique (écart de 1 mm entre les éléments). Mis à part l'accumulateur 222, l'impact du défaut sur les éléments environnant est assez faible dans l'ensemble du module. Cela implique finalement qu'une mesure de température en paroi d'un accumulateur, choisi aléatoirement dans le module, ne permet en aucun cas de détecter de façon claire un défaut similaire à un vieillissement prématuré. En effet, les écarts de température mis en jeux sont très faibles (de l'ordre de l'incertitude de mesure des capteurs utilisés ici), et donc indétectables, sauf si la sonde est placée en paroi de la cellule défectueuse.

Des sondes de températures mesurent également la température de l'air en certains points du module. Ces mesures sont tracées sur la Figure IV.25 :

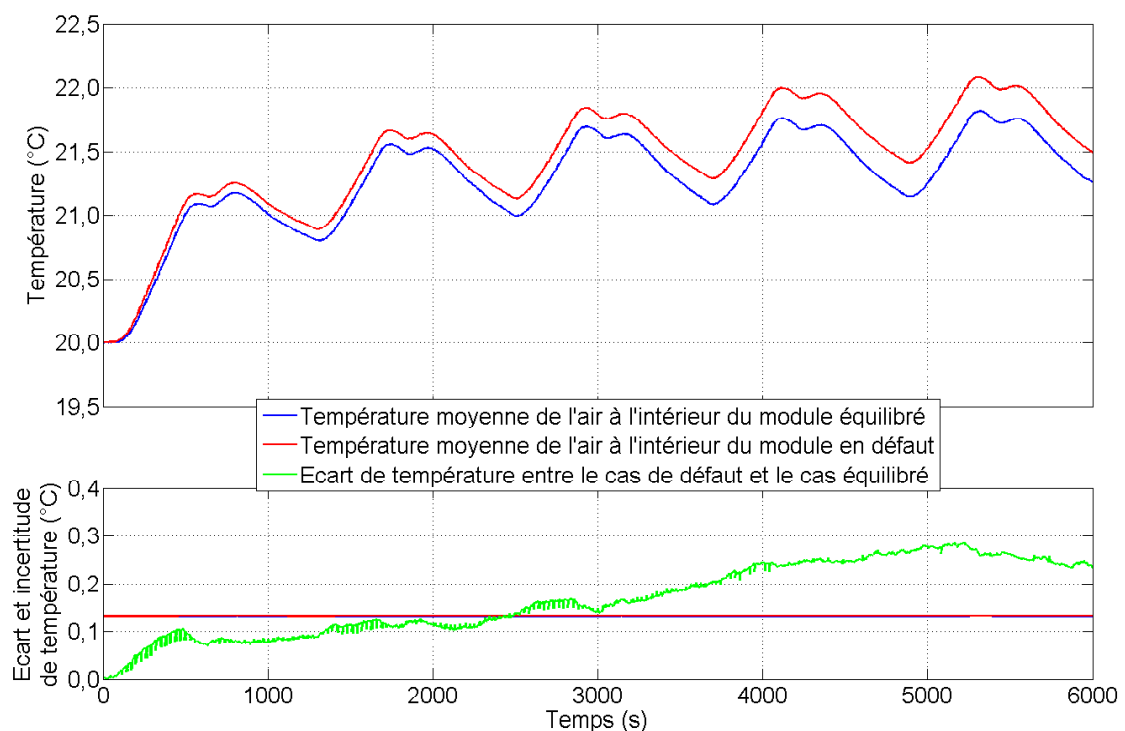


Figure IV.25 : Comparaison des températures moyennes de l'air pour un module équilibré et en défaut, accompagnée de l'incertitude de mesure

Les températures mesurées par les capteurs Tg_2 et Tg_3 étant très proches aussi bien pour l'essai S1E2 que le point S2E1, la moyenne de la température mesurée par les deux capteurs est comparée sur le graphique de la Figure IV.25. Les courbes d'incertitudes de mesure sont accompagnées de l'écart entre les évolutions temporelles des températures moyennes à l'intérieur du module dans les deux cas. L'écart de température d'air entre le cas usuel et le cas en défaut est très faible, et surtout inférieur à l'incertitude de mesure pendant toute la durée où le véhicule peut circuler. L'écart de température sur l'air entre le cas équilibré et le cas déséquilibré est trop faible pour que le défaut puisse être détecté par une sonde placée dans l'écoulement.

Ces résultats montrent qu'en pratique, il est impossible de repérer un élément défectueux par une sonde de température, puisqu'il est indétectable d'un point de vue thermique dans le cas d'une convection forcée, même avec une vitesse d'air théorique en entrée relativement faible. Au paragraphe II.1.2. , il a été montré que l'augmentation du débit réduit la température moyenne de paroi des éléments chauffant et de l'air, ainsi que les écarts de température. Dans des cas de plus forte convection, il semble donc que les écarts de température soient encore plus réduits et le défaut deviendrait donc encore plus difficile à détecter.

III.2. Simulation d'emballlement thermique

Avant de présenter les résultats de ce paragraphe, le phénomène d'emballlement thermique est expliqué, à partir d'articles de la littérature scientifique.

III.2.1. Phénomène d'emballlement thermique

L'emballlement thermique est un phénomène qui peut apparaître pendant un usage critique des batteries Li-ion, comme une surcharge, un court-circuit ou encore une température d'utilisation trop élevée [146], [147]. Les réactions exothermiques d'emballlement peuvent intervenir à partir d'une température de 100°C, qui peut être atteinte à l'intérieur de l'accumulateur, dans des cas de surcharge ou de court-circuit. Aucune étude expérimentale sur les effets d'un emballlement thermique à l'échelle d'un module d'accumulateurs n'a été trouvée dans la littérature, et cela se comprend en termes de sécurité (risque d'emballlement généralisé et départ de feu). Les études sont généralement réalisées sur des accumulateurs réels, mais étudiés individuellement. Les tests permettant de générer un emballlement thermique, les plus répandus sont :

- des essais en four, à une température supérieure à 100°C, ce qui permet de chauffer l'accumulateur de façon externe ;
- des tests de court-circuit, en plaçant par exemple une faible résistance sur les bornes de la cellule, permettant un échauffement interne ;
- des surcharges, chauffant la cellule en raison du courant qui la traverse d'une part, et des réactions électrochimiques d'autre part ;
- des tests au clou, enfoncé à vitesse constante dans l'accumulateur ;
- et enfin, des tests d'écrasement.

Les deux derniers tests permettent de générer eux aussi des courts-circuits [148], [149], [150]. Sous l'effet de la température, les composés métastables de la couche S.E.I peuvent se décomposer de manière exothermique. Une fois que la protection fournie par la couche S.E.I. est rompue, l'électrode négative en carbone est amenée à réagir avec l'électrolyte. Le lithium inséré dans l'électrode peut réagir avec le solvant de la solution électrolytique. Celle-ci, organique, peut former des gaz inflammables (comme de l'éthane ou du méthane). Les matériaux de l'électrode positive peuvent ensuite se dissocier en libérant du dioxygène et de la chaleur, qui complètent les conditions nécessaires au départ d'une combustion dans l'accumulateur. La génération de gaz dans la cellule peut la faire gonfler sous l'effet de l'augmentation de la pression, si l'emballage est assez souple (Figure IV.26).

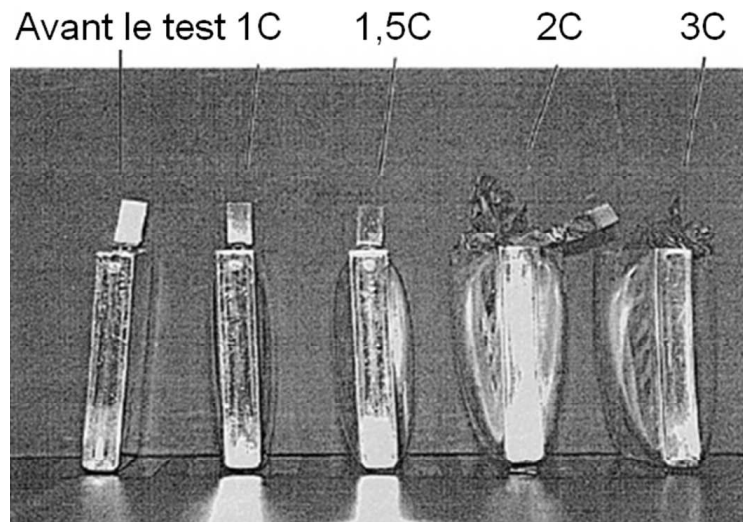


Figure IV.26 : Surcharge à 10 V de cellules prismatiques [148]

III.2.2. Simulation de l'emballlement thermique sur le banc d'essais

Dans cette partie, l'élément 222 du banc d'essais est soumis à une simulation d'emballlement thermique. La puissance qui a été injectée dans l'élément chauffant n°222 correspond au courant maximal que les fils (et les soudures) peuvent supporter. Les puissances de chaque cellule sont tracées sur les graphiques de la Figure IV.27:

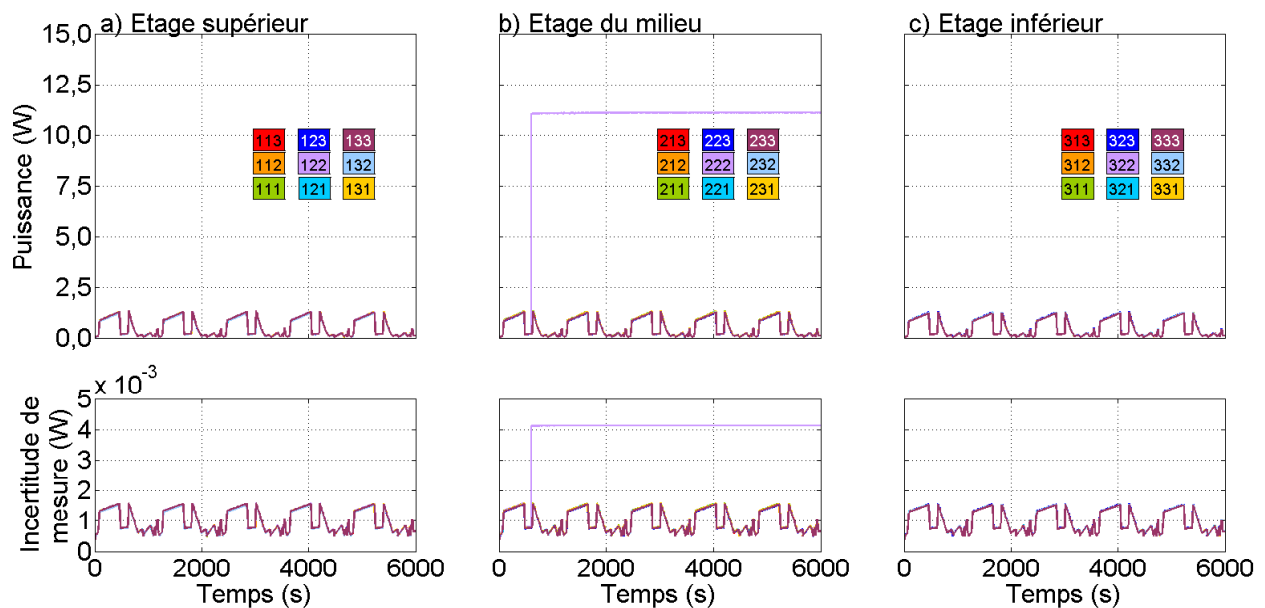


Figure IV.27 : Puissance dissipée par les accumulateurs lorsque l'élément 222 s'emballe

Pour les essais réalisés dans cette partie, la puissance injectée dans chaque cellule est identique à celle utilisée dans les paragraphes précédents. L'élément n°222 suit un cycle réel pendant dix minutes, instant à partir duquel il part en emballement thermique avec une puissance constante de 11,1 W. Cette valeur est presque 8,5 fois plus grande que la puissance dissipée dans ses voisins, qui vaut 1,3 W.

a) Température de paroi des éléments

Bien qu'en réalité l'emballement thermique se produise pour une température supérieure à 100°C (comme cela est expliqué dans le Chapitre IV III.2.1.), les tests de cette partie sont réalisés à température ambiante, pour l'essai S3E1, et avec un écoulement à 20°C en entrée pour l'essai S3E2. L'objectif de cette partie s'attache plus à l'impact qu'a l'élément en défaut sur ses voisins, et à la capacité d'un capteur de température placé dans l'air à détecter l'anomalie, plutôt que de simuler un emballement réel.

La température mesurée en paroi des éléments chauffants lors d'un emballement thermique en convection naturelle est tracée sur le graphique de la Figure IV.28 :

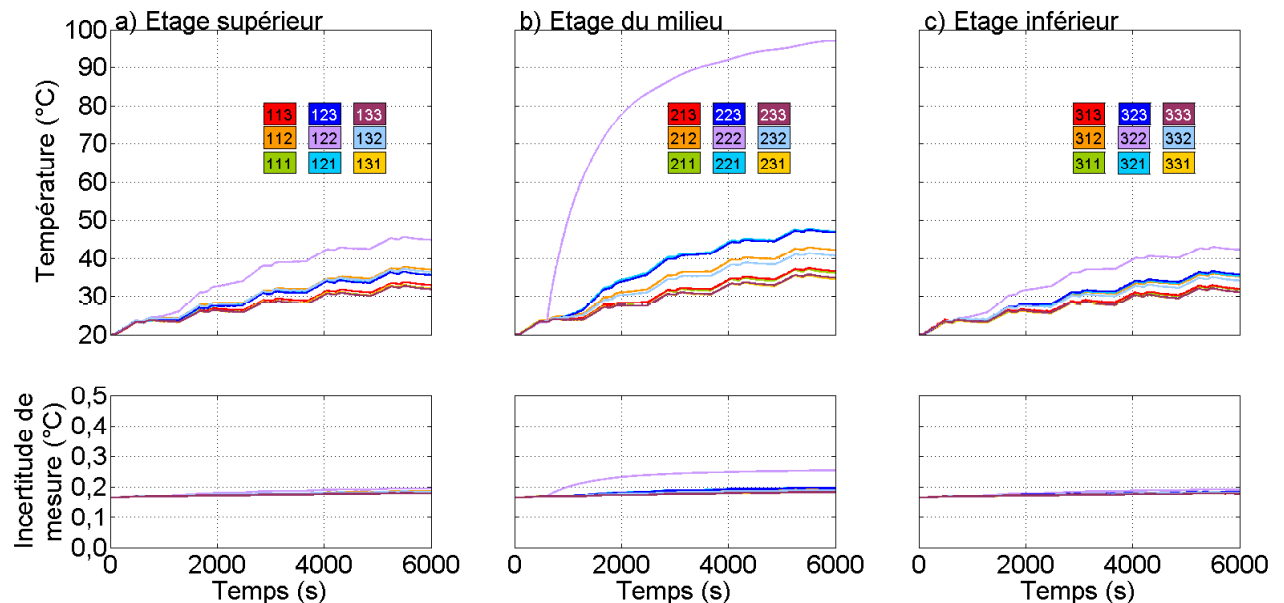


Figure IV.28 : Température de paroi des éléments chauffants en cas d'emballement thermique en convection naturelle

Un échelon de puissance est imposé à la cellule 222 après 10 min de cycle normal. En convection naturelle (essai S3E1), la température de paroi de l'accumulateur 222 atteint 97°C au cinquième cycle (Figure IV.28 b)). Juste avant l'emballement, la cellule 222 montre une température de paroi de 23,2°C, qui augmente de 35,1°C après dix minutes d'emballement. Après vingt minutes dans un état défectueux, la température de l'élément atteint 74,1°C. A la fin de l'autonomie (3270 s) de la batterie, 89°C sont mesurés en paroi de la cellule. Les autres éléments sont également affectés par le défaut de l'accumulateur situé au centre du module. A 3270 s (la batterie est déchargée), les accumulateurs les plus chauds sont les voisins de l'accumulateur 222 situés sur chacun de ses côtés, soient les numéros 221 et 223 qui ont respectivement une température de 41,2°C et 40,8°C. A un second niveau de température, ce sont les accumulateurs 122 (Figure IV.28 a)) et 322 (Figure IV.28 c)), situés juste au-dessus et en dessous de la cellule 222 qui atteignent des températures de 38,9 et 37,0°C. Les accumulateurs situés dans l'alignement horizontal de la cellule 222 ont des températures en fin de décharge de 36,3°C (n° 212) et 35,3°C (n°232). La cartographie du champ de température permet de bien mettre en évidence les résultats de la Figure IV.28. Elle est tracée par niveau d'accumulateurs du module sur la Figure IV.29 :

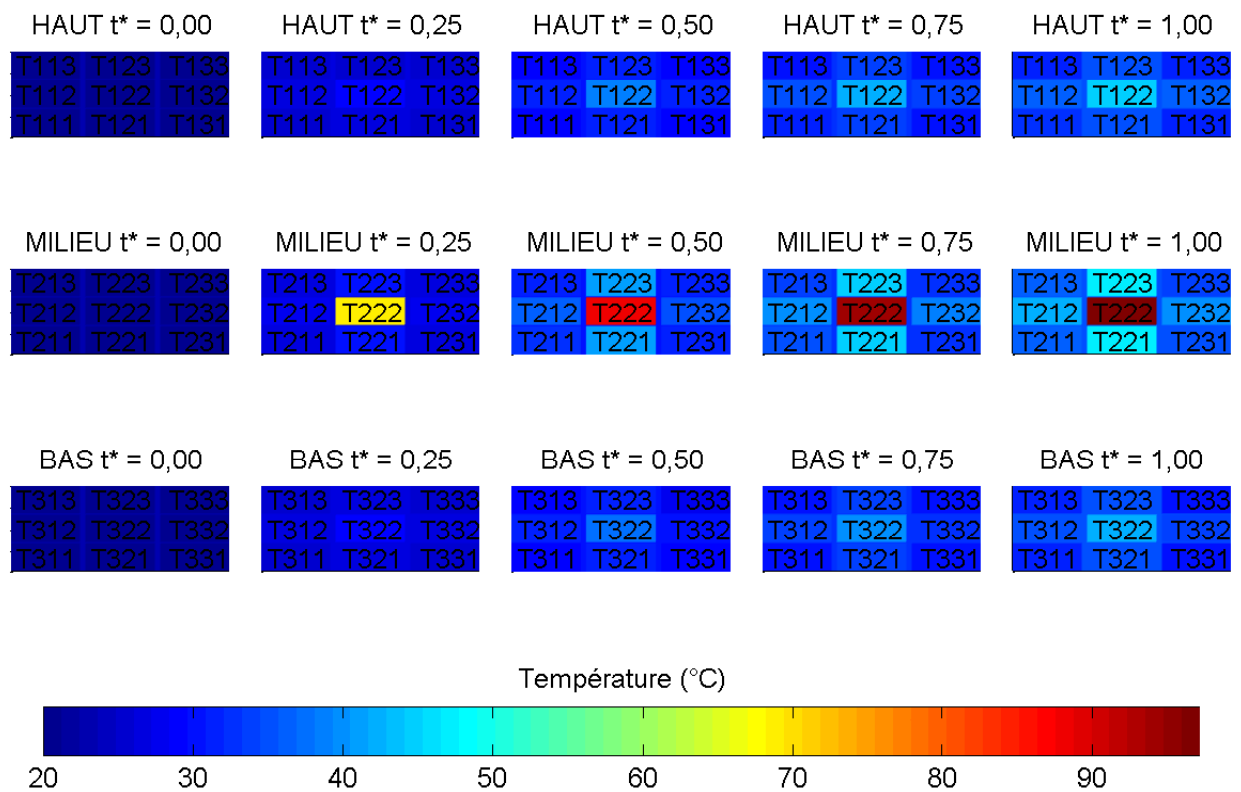


Figure IV.29 : Mise en évidence du champ de température dans un module d'accumulateurs dont la cellule centrale subit un emballement thermique en convection naturelle (toutes les 2000 s sur cinq cycles)

La Figure IV.29 montre que les accumulateurs situés aux quatre coins du module sont toujours plus froids que ceux disposés au centre.

La température de paroi des cellules en convection forcée (essai S3E2, vitesse théorique en entrée de section de 1 m.s^{-1}), lorsque la cellule centrale subit un défaut critique, est tracée sur les trois graphiques de la Figure IV.30 :

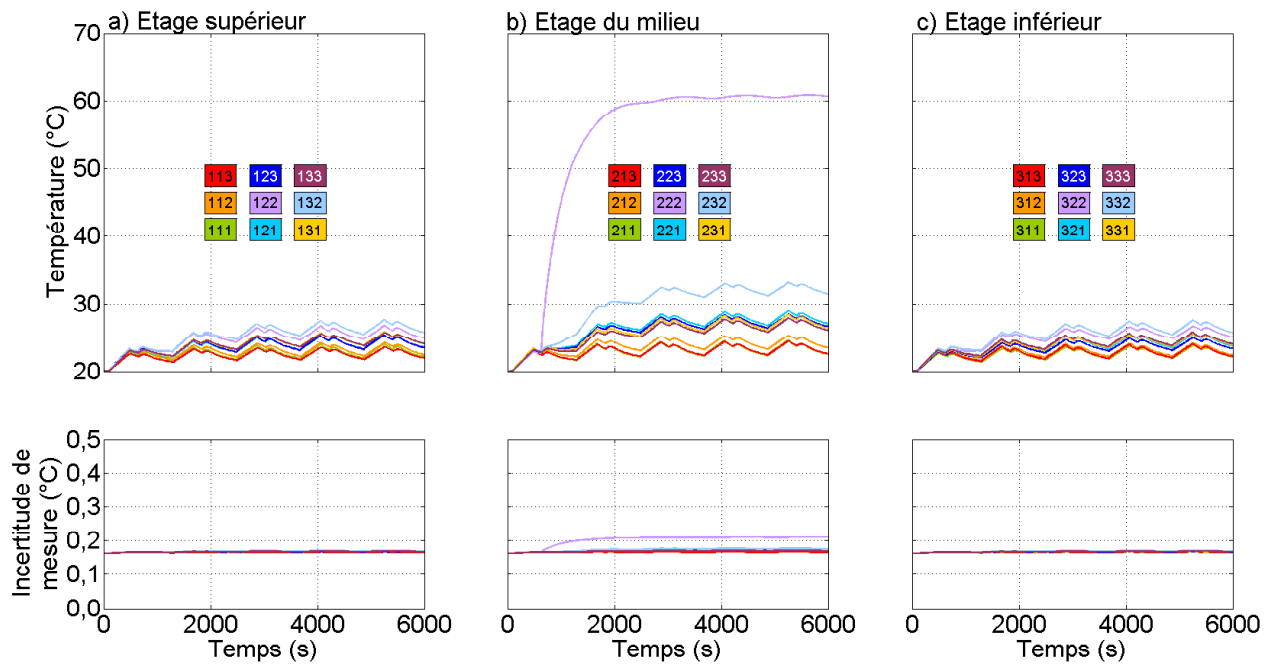


Figure IV.30 : Température de paroi des éléments chauffants en cas d'emballement thermique avec un écoulement de vitesse théorique en entrée de 1 m.s^{-1}

La température mesurée en paroi de l'élément 222 (Figure IV.30 b)) s'élève rapidement comme cela était le cas pour l'emballement thermique en convection naturelle. Cette fois-ci, un régime pseudo-permanent est atteint à partir de 2400 s environ, instant à partir duquel la température de paroi de la cellule fluctue autour d'une valeur de $60,5^{\circ}\text{C}$ avec une faible amplitude ($0,3^{\circ}\text{C}$). L'accumulateur le plus influencé par l'emballement est très clairement celui qui porte le numéro 232, situé juste dans le sillage de celui en défaut. Mis à part l'élément défectueux, c'est le seul dont la température dépasse $30,0^{\circ}\text{C}$ pendant les cinq cycles ($31,9^{\circ}\text{C}$ mesurés en paroi). Toujours sur le deuxième niveau les éléments 221, 223, 231 et 233 ont à peu près la même température de paroi (variant entre $26,6^{\circ}\text{C}$ et $27,7^{\circ}\text{C}$). Pour les deux autres étages (supérieur, Figure IV.30a), et inférieur Figure IV.30 c)), une température de $26,3^{\circ}\text{C}$ est mesurée sur les éléments 132 et 332 situés dans le sillage de l'écoulement. Les accumulateurs situés juste au-dessus (122, Figure IV.30 a)), et juste en-dessous (322, Figure IV.30c)), de l'accumulateur défectueux forment un troisième niveau de température. Pour tous les étages, les éléments avec le numéro 1 aux dizaines, ceux en amont du module, sont toujours les plus froids, comme cela a été montré précédemment (Chapitre IV II.1.2.).

b) Comparaison aux situations usuelles

Il est intéressant de comparer les simulations d'emballement thermique (série d'essais S3) avec les cas usuels (série d'essais S1). Pour cela, les essais S1E1 et S3E1 (convection naturelle) seront comparés ensemble d'une part, et les points S1E2 et S3E2 (convection forcée) d'autre part.

Pour les comparaisons, les graphiques présentés sont identiques à ceux de la Figure IV.28, pour la convection naturelle, sur lesquels sont ajoutées les courbes de température de l'accumulateur le plus chaud, le plus froid, et la température moyenne de paroi de toutes les cellules du module du cas usuel. En convection naturelle, le résultat est proposé sur la Figure IV.31 :

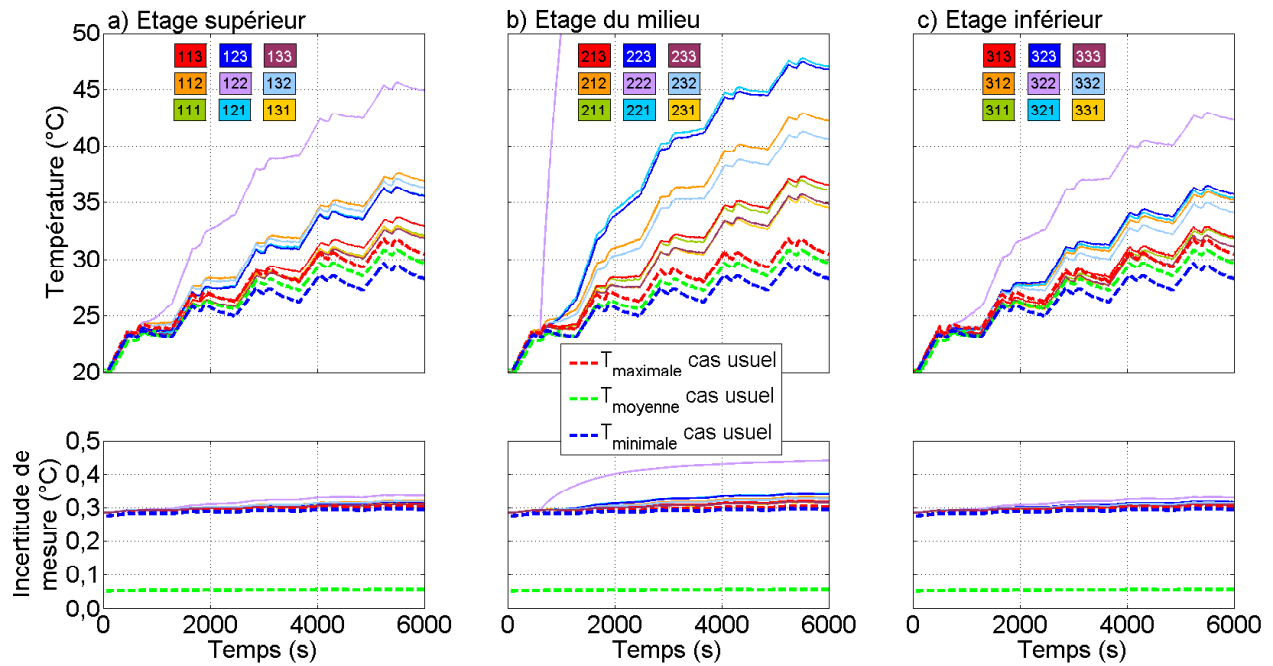


Figure IV.31 : Comparaison des mesures de température pour un roulage usuel et un emballement thermique en convection naturelle

Dans le cas usuel de roulage en refroidissement naturel, l'accumulateur le plus chaud est marqué du numéro 212 (courbes en pointillés rouges), le plus froid porte le numéro 331 (courbes en pointillés bleus), et l'évolution temporelle de leurs températures est tracée sur les trois graphiques de la Figure IV.31. Entre ces deux courbes les pointillés verts désignent la température moyenne du module dans les mêmes conditions d'utilisation. Toutes les autres courbes tracées sont identiques à celles de la Figure IV.28. L'emballement thermique a tendance à élever la température moyenne du module (Figure IV.31). En effet, en emballement, les températures mesurées les plus faibles (éléments 111, 113, 131, 133, 311, 313, 331, 333) sont exactement au même niveau que la température maximale enregistrée usuellement dans les mêmes conditions. La température moyenne des éléments (112, 121, 123, 132, 312, 321, 323, 332) dans le module en défaut est supérieure de $3,3^{\circ}\text{C}$ par rapport à la température moyenne du module normal à la fin de l'autonomie. De la même façon, l'élément 122 est plus chaud de $9,1^{\circ}\text{C}$ par rapport au module en usage normal, et l'élément 322 de $11,0^{\circ}\text{C}$. En cas de défaut, les éléments 212, 221, 223 et 232 voient leurs températures respectives augmenter de $5,4^{\circ}\text{C}$, $12,4^{\circ}\text{C}$, $11,8^{\circ}\text{C}$ et $5,2^{\circ}\text{C}$. L'écart de température respectif de ces éléments à la température moyenne dans le cas usuel est de $8,4^{\circ}\text{C}$, $13,3^{\circ}\text{C}$, $12,9^{\circ}\text{C}$ et $7,4^{\circ}\text{C}$.

En convection naturelle, si la température de paroi d'une cellule avoisinant l'élément défectueux est mesurée, alors il est possible de détecter le défaut. Cependant, les écarts de température entre les éléments du module usuel et en défaut, suffisamment significatifs pour alerter le conducteur, (en choisissant arbitrairement un seuil d'alarme de 5°C par rapport au cas usuel) sont très rarement atteints avant la fin de la sollicitation (Figure IV.32) :

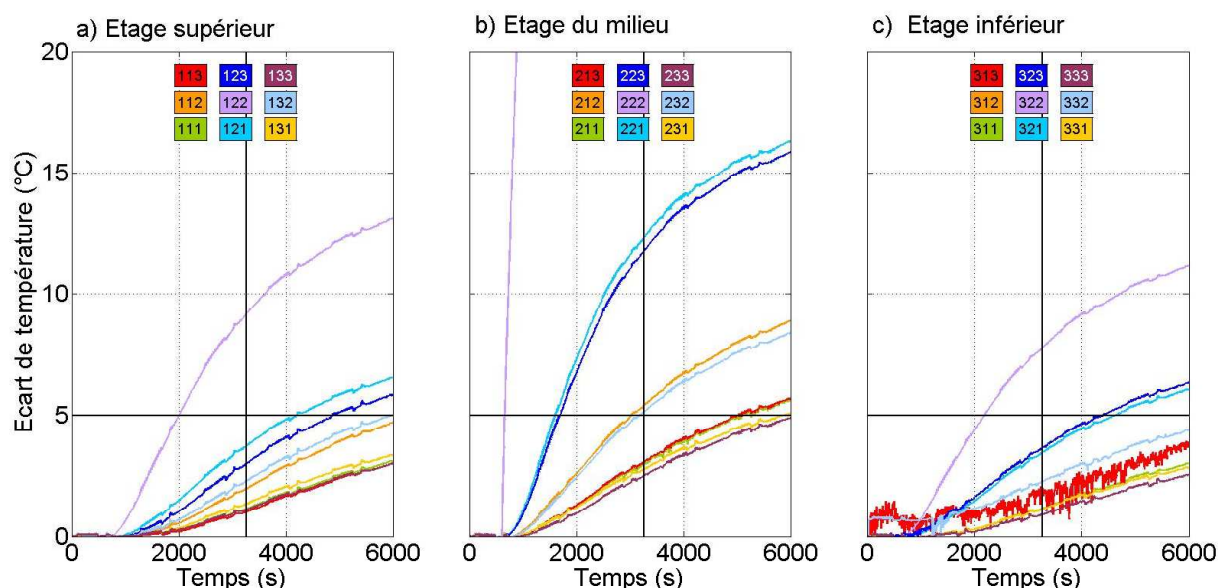


Figure IV.32 : Ecart de température pour chaque élément entre le cas emballé et le cas usuel en convection naturelle, niveau comparativement au seuil d'alarme

Sur les trois graphiques de la Figure IV.32, le trait horizontal noir correspond à un écart significatif de 5°C, tandis que le trait vertical noir annonce la fin de l'autonomie de la batterie (3270 s). Avant la fin de l'autonomie, seuls 6 capteurs de température n°122 sur la Figure IV.32 a), n°212, 221, 222, 223, 232 sur la Figure IV.32 b), et n°322 sur la Figure IV.32 c)), dépassent la limite de 5°C. Les capteurs 212 et 232 peuvent être éliminés, car la température qu'ils mesurent passe la limite des 5°C à la toute fin de la décharge. Si un capteur est placé sur l'élément défectueux, le conducteur peut être prévenu au bout d'une minute (compte tenu de l'approximation des puissances injectées dans le banc comparativement à un emballement thermique réel). Le temps de réaction des quatre autres capteurs est indiqué dans le Tableau IV-15 :

Numéro du capteur	Temps de réaction des capteurs pour un seuil d'alarme à +5°C (min)	Température de l'accumulateur n°222 en défaut (°C)
122	23	77,6
221	17	70,2
223	18	72,0
322	27	80,1

Tableau IV-15 : temps de réaction des capteurs environnant l'élément défectueux

Le Tableau IV-15 présente des temps de détection du défaut avec un critère de 5°C. Ces durées sont très longues compte-tenu de l'autonomie de la batterie (54 min et 30 s). Par ailleurs, dans tous les cas, la température limite de 60°C imposée par le constructeur est dépassée en paroi de l'accumulateur 222 (elle est d'ailleurs supérieure à la température d'initiation de la décomposition de la couche de passivation S.E.I (69°C) [150]).

En convection forcée, les écarts de températures entre le cas usuel et celui de défaut sont tracés sur la Figure IV.33.

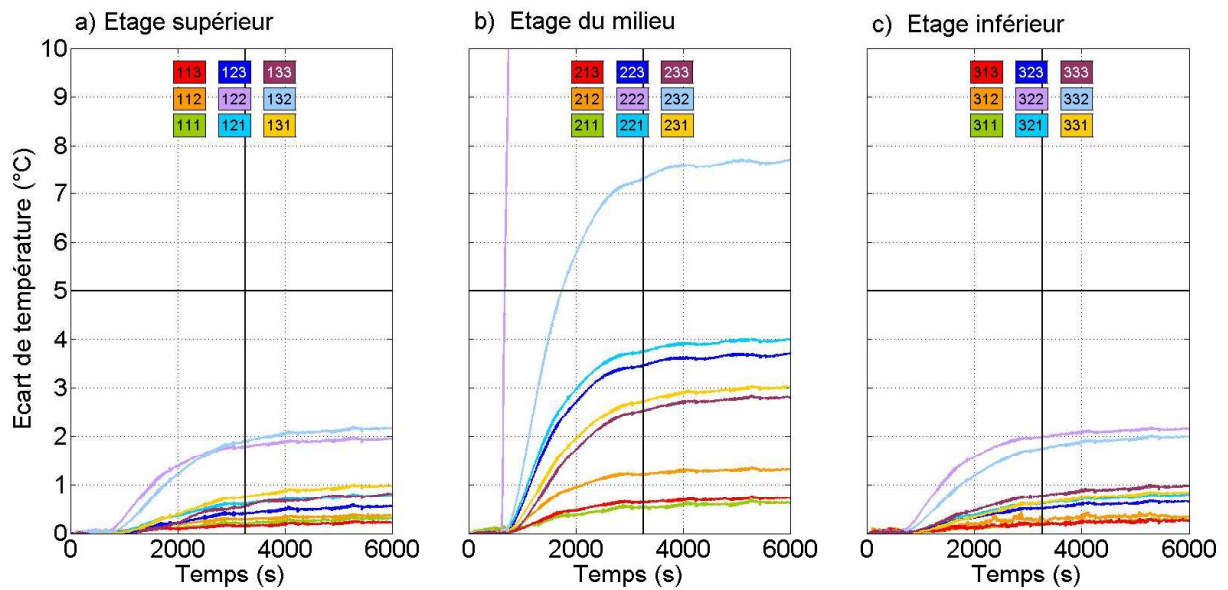


Figure IV.33 : Ecart de température pour chaque élément entre le cas emballé et le cas usuel en convection forcée (1 m.s^{-1} en entrée) , niveau comparativement au seuil d'alarme

Sur la Figure IV.33, la détection du défaut en paroi d'un élément devient très compliquée. Effectivement, seuls deux éléments ont une augmentation de température entre le cas usuel et le cas emballé qui dépasse 5°C avant l'arrêt du véhicule. Les capteurs permettant la détection d'une anomalie sont ceux placés sur l'élément 222 (en défaut) et l'élément 232 situé directement dans son sillage. L'augmentation de la température de paroi de l'élément 222 dépasse 5°C après 1 minute et 15 s environ, ce qui est plus tardif qu'en convection naturelle en raison de l'intensification de l'échange thermique liée au refroidissement. La seconde sonde enregistre un dépassement de l'écart de 5°C au bout de 19 minutes. Ainsi, en convection forcée, même si la température maximale d'emballage atteinte est plus faible (comparativement à ce qui est mesuré en convection naturelle) avec un écoulement équivalent à celui de l'essai S3E2, il devient presque impossible de détecter un début d'emballage thermique sans instrumenter chaque élément en paroi. Il convient de commenter également les résultats obtenus par les sondes qui mesurent la température de l'air à l'intérieur du module (Figure IV.34) :

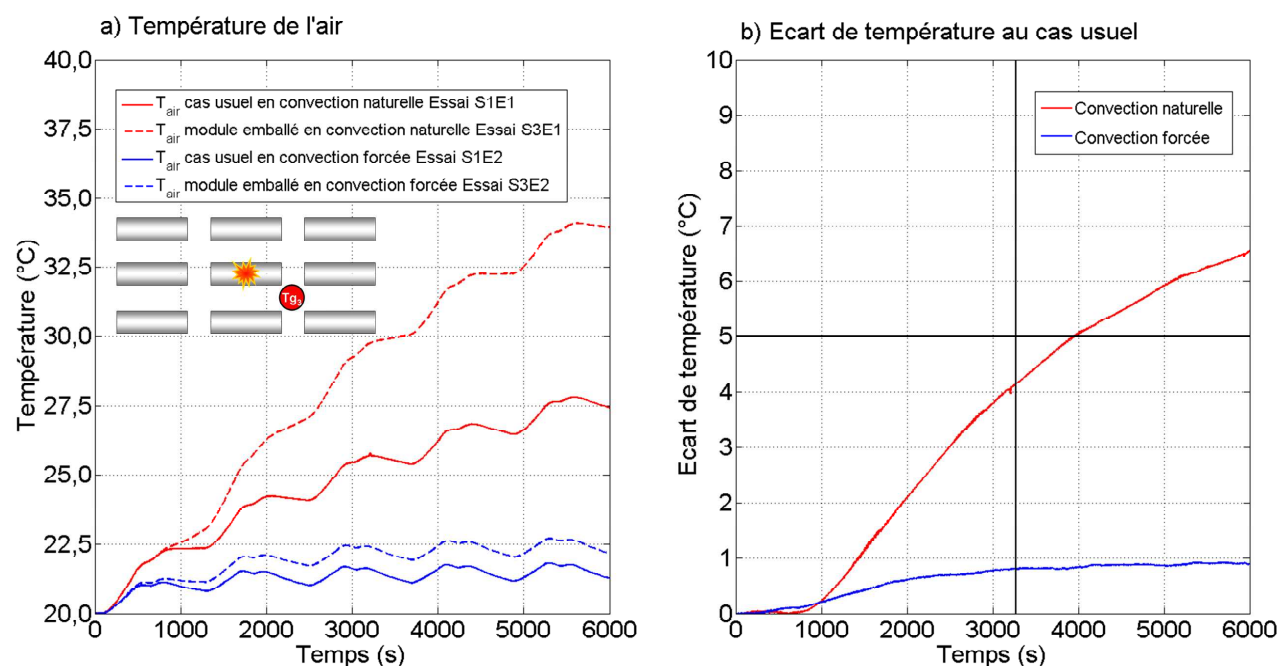


Figure IV.34 : Comparaison de la température de l'air dans le cas usuel et dans le cas critique en convection naturelle et forcée (1 m.s^{-1} en entrée)

Bien que la mesure de température de l'air à l'emplacement Tg_3 soit située directement dans le sillage de l'accumulateur en défaut (Figure IV.34a)), et à un millimètre de distance, l'augmentation est assez faible (Figure IV.34b)) puisqu'elle ne dépasse pas 5°C avant la fin de l'autonomie de la batterie, que le module soit soumis à un refroidissement en convection naturelle ou forcée. La Figure IV.34 montre que peu importe la position d'un capteur entre les éléments, il est impossible d'anticiper un début d'emballement thermique (dans les limites imposées par le banc d'essais) en réalisant des mesures aléatoires ou globales de la température de l'air (l'écart de température en sortie de module vaut $0,6^\circ\text{C}$ en convection naturelle et $1,3^\circ\text{C}$ en convection forcée entre le cas usuel et défectueux). L'incertitude de mesure sur la température de l'air est de $0,2^\circ\text{C}$.

L'essai S3E1, réalisé en convection naturelle, est maintenant confronté aux calculs réalisés par Kim *et al.* [56], et aux essais expérimentaux de Leising *et al.* [151] et Santhanagopalan *et al.* [152], dans le but de comparer les simulations expérimentales d'emballement thermique réalisées ici avec leurs résultats. Bien que les fils d'alimentation électrique de la cartouche chauffante de l'élément 222 soient plus gros (diamètre de 2 mm) que ceux des autres cellules (diamètre 1 mm), ils limitent tout de même le courant admissible. Des fils de plus gros diamètre n'auraient pas été faciles à insérer dans des interstices représentatifs d'un module réel. La comparaison entre les résultats des trois auteurs est fournie sur les deux graphiques de la Figure IV.35.

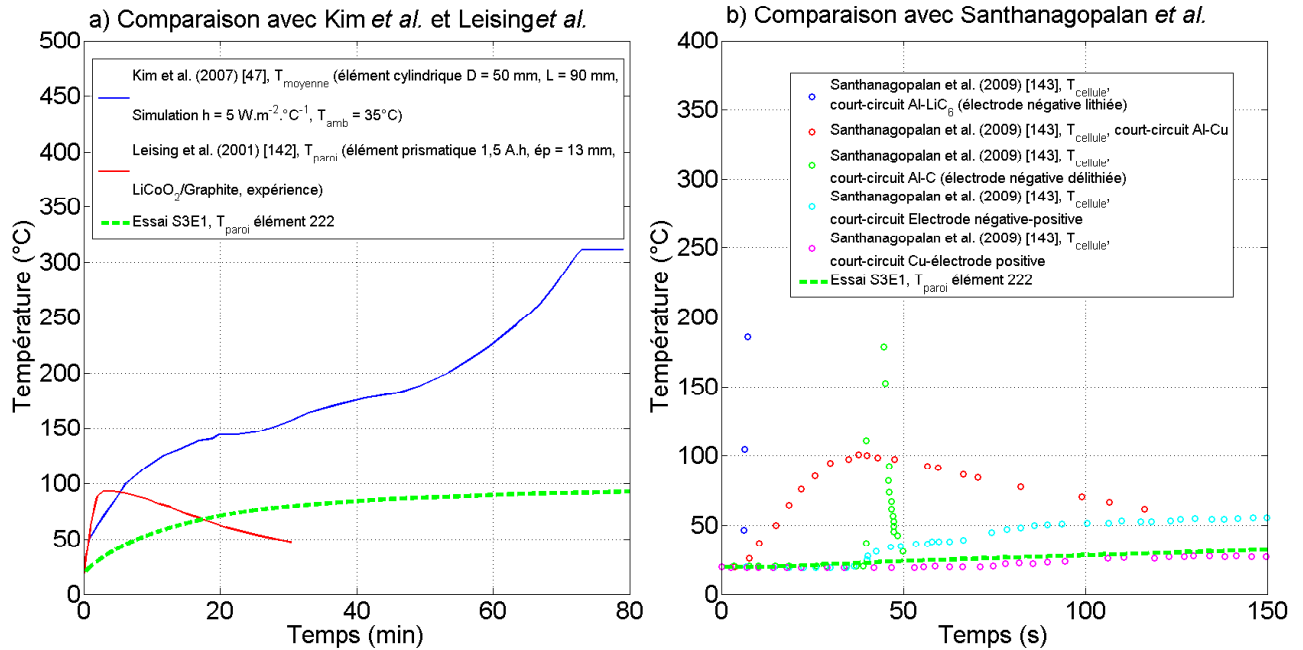


Figure IV.35 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et des résultats numériques [56], et expérimentaux [151], [152] de la littérature

Sur la Figure IV.35, la température de paroi mesurée, sur l'élément 222 pendant l'essai S3E1, est très nettement inférieure à la température moyenne calculée par Kim *et al.* [56] (Figure IV.35a)), avec un modèle CFD en trois dimensions d'un accumulateur cylindrique de diamètre 50 mm et de longueur 90 mm. Cependant les conditions de simulations choisies par l'auteur sont différentes de celles dans lesquelles les essais sont réalisés ici. Bien qu'il utilise un coefficient de transfert de chaleur de l'ordre de grandeur de la convection naturelle ($5 \text{ W.m}^{-2}.\text{C}^{-1}$), la température ambiante est fixée à 35°C dans son calcul, (contre environ 20°C expérimentalement). D'autre part, les visualisations que l'auteur propose montrent une température de paroi d'environ 82°C après 30 min (avec une température initiale de 55°C). Ceci est équivalent à une température de paroi d'environ 47°C après 30 min en ramenant ces données à une température initiale de 20°C , ce qui est plus faible que la température mesurée en paroi de l'élément chauffant numéro 222 après 30 min. La température atteinte à cœur par la simulation de Kim *et al.* [56] est d'environ 510°C au maximum, c'est pourquoi la température moyenne tracée est très supérieure aux résultats obtenus en paroi de l'élément 222.

Leising *et al.* [151] ont mesuré la température de paroi (Figure IV.35a)) d'un élément prismatique $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 1,5 Ah, subissant un court-circuit à l'aide d'une résistance de $6 \text{ m}\Omega$ placée entre ses bornes. La température atteint $93,9^\circ\text{C}$ après trois minutes et trente secondes. Le phénomène mesuré par les auteurs est nettement plus rapide et intense que celui simulé sur le banc d'essai BATman.

Enfin, Santhanagopalan *et al.* [152] ont généré des courts-circuits à l'intérieur d'un élément prismatique $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$. Cinq types de court-circuit ont été générés en insérant une particule de nickel, suffisamment grande pour initier le phénomène, entre les différents matériaux constituant l'accumulateur. Ainsi, les courts-circuits sont créés :

- entre le collecteur en aluminium et le carbone lithié (Al-LiC_6) ;
- la même configuration sans lithium dans l'électrode négative (Al-C) ;
- entre les deux collecteurs de courant (Al-Cu) ;
- entre les deux électrodes (électrode négative-positive) ;

- entre le collecteur de courant en cuivre et le matériau actif de l'électrode positive (Cu-électrode positive).

La température de la cellule est mesurée pour ces cinq essais, et elle est tracée (points) sur la Figure IV.35b). Les montées en température les plus franches sont mesurées lorsque le court-circuit est généré entre le collecteur de courant en aluminium et l'électrode négative (que le carbone soit lithié ou non). Lorsque les collecteurs de courant positif et négatif sont reliés entre eux, la température augmente jusqu'à environ 100°C avant de diminuer (ce comportement est similaire à celui mesuré par Leising *et al.* [151]). Lorsque les deux électrodes sont reliées entre elles, la température reste constante pendant 40 s avant de monter d'environ 16°C. Un second saut de température a lieu après 1 min 15 s, et la cellule atteint une température de 50°C qui va augmenter faiblement jusqu'à la fin de l'essai. Enfin, lorsque le collecteur de cuivre et le matériau actif de l'électrode positive sont connectés entre eux, la température reste constante pendant environ 1 min et 20 s, instant auquel elle augmente très faiblement jusqu'à 30°C environ. Santhanagopalan *et al.* [152] montrent donc que l'origine du court-circuit a une importance capitale sur le comportement thermique développé par l'accumulateur pendant le défaut. La température de paroi mesurée sur l'élément 222 est de l'ordre de grandeur de la température mesurée par Santhanagopalan *et al.* [152] pendant l'essai en court-circuit le moins critique (court-circuit entre le collecteur de courant positif et le matériau actif de l'électrode positive) sur les quatre premières minutes. Il faut ajouter que les essais expérimentaux de Santhanagopalan *et al.* [152] ont été comparés à des simulations numériques dont les résultats sont qualitativement similaires.

Le temps de diffusion du défaut entre un élément prismatique, de faible épaisseur, et une cellule cylindrique avec un diamètre de 50 mm peut être très différent. Il est donc difficile de comparer les résultats entre eux, d'autant plus que la température de paroi, au niveau du défaut ou encore à cœur de l'élément peut être très différente.

En raison de la limitation induite par l'encombrement du module du banc d'essais (diamètre des fils électriques), il semble clair que la puissance dissipée dans l'élément 222 simulant un défaut d'emballement thermique est sous-estimée. Cependant, elle permet d'évaluer la température de paroi du court-circuit le moins critique testé par Santhanagopalan *et al.* [152]. Dans les cas les plus critiques, décrits par les trois articles [56], [151] et [152], les températures augmentent très vite comparativement à celle de l'élément 222. Il devient donc difficile de justifier si les temps de réponse des différents éléments du module du banc d'essais doivent être considérés de manière alarmiste, ou contraire s'il s'agit de résultats plutôt rassurants. En effet les trois auteurs montrent qu'en cas d'emballement thermique, la température de l'élément en défaut augmente très vite comparativement aux mesures réalisées ici. Cela implique donc que l'élément en défaut présente un danger à beaucoup plus court terme que les durées proposées dans ce paragraphe. Cependant, cela signifie aussi que la température moyenne du module sera plus élevée, et que la limite de 5°C, choisie arbitrairement ici, sera plus vite atteinte sur un plus grand nombre d'éléments du module (en convection naturelle). Le conducteur pourra donc être prévenu plus tôt que le suggère les résultats de cette partie. Le critère de détection de défaut a été fourni ici à titre indicatif. La détection d'une anomalie, doit en pratique, engendrer une solution de sécurité. Ce n'est pas l'objet du présent chapitre, qui vise plutôt à établir un champ de température de référence dans un module de batterie Li-ion, dans un but de comparaison avec un système de management thermique plus performant.

L'emballement thermique des batteries Li-ion est un phénomène, qu'il est impératif de pouvoir contrôler, ou anticiper afin d'éviter sa généralisation au pack batterie. Pour limiter ce phénomène, divers matériaux sont développés pour les électrodes et l'électrolyte des accumulateurs mais aussi des additifs retardant l'inflammation ou limitant la surcharge. Des événements permettent également de limiter l'augmentation de la pression dans l'élément par dégazage. Des fusibles thermiques, des thermistances à CTP (coefficient de

température positif : leur résistance électrique augmente avec la température), ou des séparateurs à extinction permettent de limiter la densité de courant dans la cellule [150].

IV. Conclusions

Le banc expérimental BATman AIR a été conçu pour établir une référence en termes de management thermique d'un module de batterie Li-ion. Cette référence est basée sur le système de gestion thermique de batterie le plus courant sur les véhicules électriques du marché, et dans les articles de la littérature académique.

Des cycles de roulage d'un véhicule électrique ont été simulés sur le banc dans diverses situations. Lorsque le module d'accumulateurs est soumis à une sollicitation dans un cas usuel, le niveau de température atteint en convection naturelle ne cesse d'augmenter lors de la succession des cycles de décharge. Sur un module de dimensions très réduites, les écarts de température entre l'élément le plus chaud et le plus froid est conséquent et permet d'envisager une forte hétérogénéité du champ de température dans le pack batterie complet. Lorsque la convection forcée est utilisée pour rafraîchir le module, le niveau moyen de température est réduit lorsque le débit augmente, et l'uniformité du champ de température est améliorée.

Cependant, la puissance nécessaire au fonctionnement du ventilateur et celle liée à la régulation du niveau de température de la batterie, font que cette ventilation n'est pas viable du point de vue d'un management thermique efficace. En effet, si le débit est trop faible, l'hétérogénéité du champ de température est trop importante, et ne permet pas d'atteindre les objectifs d'un management thermique efficace. Si le débit est augmenté, les puissances de ventilation et de régulation de la température amputent une grande part de l'énergie de la batterie, et réduisent donc l'autonomie du véhicule.

Les essais sur le banc BATman AIR ont également mis en évidence qu'une détection thermique d'un défaut d'équilibrage du module d'une part, ou d'un défaut majeur de type emballement thermique, ne permet pas la prévention des risques mettant en cause la sécurité des personnes embarquées à bord du véhicule. De plus, en convection naturelle, la température de paroi de l'élément en défaut dépasse largement la limite de 60°C préconisée par les fabricants d'accumulateurs, et son effet est assez important sur les éléments voisins. En convection forcée, la température de paroi de l'élément subissant l'emballement thermique est nettement plus faible, mais dépasse tout de même la température de 60°C. De plus, il semble que les accumulateurs situés dans le sillage de l'élément défectueux sont les plus touchés par l'anomalie, alors que les éléments situés en amont ne sont presque pas affectés.

La ventilation d'un module de batterie ne permet pas d'atteindre les objectifs nécessaires à une gestion thermique efficace. C'est pourquoi le prochain chapitre s'intéresse à un management thermique performant basé sur l'intégration d'un matériau à changement de phase destiné à améliorer l'uniformité du champ de température du module.

CHAPITRE V. ETUDE EXPÉRIMENTALE D'UN SYSTÈME DE MANAGEMENT THERMIQUE DE BATTERIE SEMI-ACTIF

Le chapitre précédent a montré que le management thermique d'un module de batterie à l'aide d'un écoulement d'air ne permet pas d'obtenir des conditions optimales pour l'ensemble des accumulateurs d'un pack, sauf s'il est de petite dimension (véhicule hybride, par exemple). La densité de puissance des batteries Li-ion augmente en raison du développement de nouveaux matériaux disposants de potentiels d'équilibre plus élevés. La puissance thermique dissipée par chaque cellule sera plus importante à l'avenir, et le management thermique mettant en œuvre un écoulement d'air devrait donc devenir obsolète d'ici à quelques années. De plus, il s'agit d'un système actif qui prélève de l'énergie à la batterie. Les principaux points forts de ce système de management thermique sont son faible encombrement et sa masse réduite (masse du ventilateur).

Ce nouveau chapitre consiste à étudier un système de management thermique semi-actif. Il repose sur l'utilisation d'une paraffine dont l'état physique est modifié au cours de l'utilisation du véhicule. Ce type de paraffine est communément appelé "matériau à changement de phase" (MCP dans la suite).

I. Choix du matériau à changement de phase

Actuellement, ce type de matériau est largement utilisé pour le stockage de chaleur, en particulier appliqué aux centrales thermodynamiques de production d'électricité, dans le but de combler le manque d'énergie dans les périodes où la centrale ne peut pas en produire (la nuit par exemple) [158].

L'avantage de ce type de matériaux pour le management thermique d'un module de batterie, est sa fusion à température constante, ou dans une gamme de température relativement réduite. Dans un module de batterie, un tel matériau permet donc de stocker la chaleur des éléments lorsqu'ils sont sollicités, et de les maintenir à une température relativement constante.

L'intégration de matériaux à changement de phase dans un module de batterie a été largement étudiée par l'équipe de Al-Hallaj depuis le début des années 2000 ([92], [93], [94], [95], et [143]). Le procédé qu'ils ont choisi pour intégrer le MCP dans le module d'accumulateurs est assez simple. En effet, ils placent les accumulateurs dans une enceinte qu'ils remplissent avec une paraffine dans laquelle est intégrée une matrice conductrice, généralement en graphite, ou une mousse d'aluminium. La matrice a pour but d'améliorer la conductivité thermique du matériau à changement de phase, qui est très faible pour les paraffines (un fabricant donne une valeur moyenne d'environ $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, pour l'ensemble de ses paraffines [159]). L'équipe de Al-Hallaj, travaille toujours avec des températures de fusion élevées (expérimentalement et numériquement) comparativement à la gamme d'utilisation des accumulateurs Li-ion (Tableau V-1).

Gamme ou Température de fusion du MCP (°C)	Conductivité thermique du MCP composite avec une matrice en carbone ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Référence
55		Erreur ! Source du renvoi introuvable.
40 à 44		[143]
52-55	16,6	[95]
42-45		[93]
42-45		[94]

Tableau V-1 : Température de fusion des MCP et conductivité thermique équivalente utilisées par l'équipe de l'Institut de Technologie de l'Illinois

Les auteurs utilisent donc le matériau à changement de phase non pas comme un moyen de maintenir le module d'accumulateurs à une température constante, mais pour éviter qu'il n'atteigne la température limite de 60°C . Les modules étudiés, dans lesquels est intégré le matériau à changement de phase, présentent, tout de même, quelques inconvénients. Le volume compris entre les éléments est comblé par le MCP composite, engendrant un ration du volume du MCP par rapport à la batterie de 79,7% (et 28,6% en masse), en particulier dans la référence [143]. Le module est donc alourdi de manière assez conséquente d'une part, et cela induit un ralentissement du refroidissement du module après l'arrêt du véhicule d'autre part, rendant la solidification de la paraffine difficile. En effet, si le MCP permet d'emmagasinier la chaleur lorsque la batterie est sollicitée, il faut aussi qu'il puisse évacuer cette chaleur de façon convenable. Rao *et al.* [91] ont réalisé une étude similaire en utilisant des éléments prismatiques et un MCP avec une température de fusion de 50°C .

Ainsi, le matériau à changement de phase est principalement considéré comme un frein à l'augmentation de la température pour éviter d'atteindre la température limite de 60°C.

Cependant, sa fusion à température constante permet d'obtenir une température uniforme d'un accumulateur à l'autre dans le module. Travailler dans une gamme de température comprise entre 25 et 30°C avec un matériau à changement de phase doit permettre d'uniformiser convenablement le module de batterie, mais aussi de garder une marge de sécurité conséquente vis-à-vis de la température limite de 60°C.

Le matériau à changement de phase doit donc être choisi en fonction de l'application.

Il existe trois familles de matériaux à changement de phase, dont la classification est présentée sur la Figure V.1 :

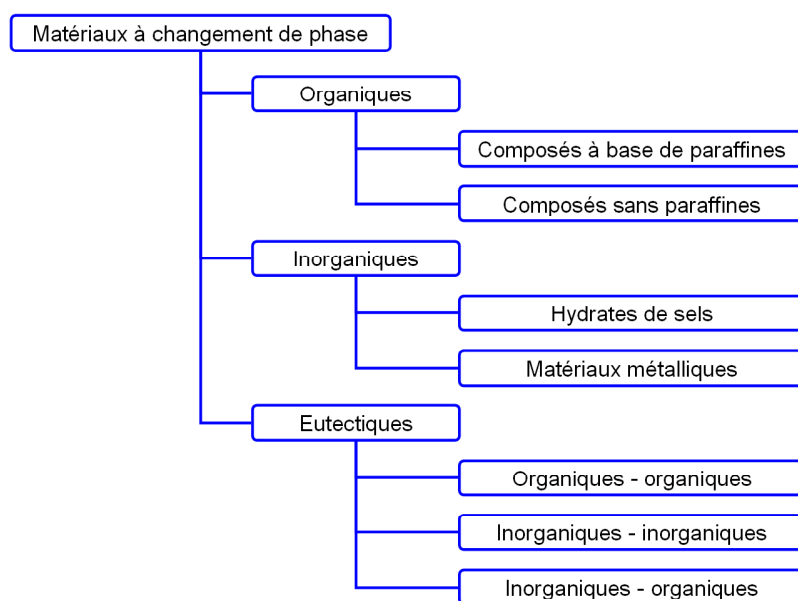


Figure V.1 : Classification des matériaux à changement de phase [160]

Sharma *et al.* [160] suggèrent que d'un point de vue thermique, le matériau doit avoir une transition de phase à une température adaptée au problème, une chaleur latente élevée (c'est-à-dire qu'il doit maximiser la chaleur qu'il emmagasine lors de sa fusion), et permettre un bon transfert de chaleur. Parmi ces catégories de matériaux, les paraffines semblent bien adaptées, car un il y en a un nombre abondant qui dispose d'une température de fusion dans la gamme désirée, mais aussi, car elles ne présentent pas de risques pour la sécurité, elles sont fiables et n'induisent pas de mécanisme de corrosion. Quelques effets indésirables sont tout de même à prendre en compte concernant leur faible conductivité thermique, leur incompatibilité avec les récipients en plastique, et leur inflammabilité modérée. Les composés organiques sans paraffine sont inflammables et ne doivent pas être exposés à des températures excessives, des flammes ou des agents oxydants (ce qui est donc contre-indiqué en cas d'emballement thermique). Le principal défaut des hydrates de sel est la ségrégation de phase, qui intervient si le sel n'est pas entièrement soluble dans l'eau d'hydratation au point de fusion. Les MCP métalliques ont une chaleur latente trop faible.

Une paraffine Rubitherm® RT28 HC est disponible au LETh. Ses propriétés sont les suivantes (Tableau V-2) :

Propriété	Valeur
Gamme de température de fusion (°C)	27 à 28
Gamme de température de solidification (°C)	28 à 27
Chaleur latente (kJ.kg ⁻¹)	245
Masse volumique en phase solide à 15°C (kg.m ⁻³)	880
Masse volumique en phase liquide à 40°C (kg.m ⁻³)	768
Expansion volumique (%)	≈ 14
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,2
Viscosité dynamique (Pa.s)	3,1.10 ⁻³

Tableau V-2 : Propriétés de la paraffine Rubitherm® RT28 HC

Cette paraffine est celle intégrée à la section d'essais de la maquette expérimentale. Elle présente une température de fusion adaptée à une gestion thermique permettant d'optimiser les performances de la réaction électrochimique tout en conservant une gamme de sécurité suffisante pour éviter la dégradation de la couche de passivation S.E.I. et l'accélération du vieillissement. De plus, elle dispose d'une grande chaleur latente (245 kJ.kg⁻¹), ce qui permet de réduire la quantité à utiliser et donc la masse du système de gestion thermique.

Le matériau à changement de phase choisi, il convient d'estimer la quantité nécessaire pour répondre au besoin de l'application, c'est-à-dire, maintenir une température de paroi de l'accumulateur constante aux alentours de 28°C, même en cas de fortes sollicitations. Cette température de fusion permet d'améliorer les performances des accumulateurs en favorisant les réactions électrochimiques. Une gamme de température suffisante en cas de défaut, comparativement à la température limite de 60°C fixée par les fabricants, est tout de même conservée.

II. Etude préliminaire à l'intégration du matériau à changement de phase

De façon à éviter les problèmes liés au système développé par l'équipe de l'institut de Technologie de l'Illinois, la quantité de matériau à changement de phase à utiliser doit être minimale. En créant un étui individuel pour chaque élément (qui peut être assimilé à l'emballage d'un élément Li-ion dans l'épaisseur duquel une couche de MCP est intégrée dès sa réalisation), le volume et la masse, attribués au système de management thermique du module, peuvent être réduits. Cela permet également de gérer individuellement tous les éléments, et donc de limiter le transfert thermique d'un élément à l'autre en utilisant la faible conductivité du matériau à changement de phase comme une propriété isolante.

II.1. Estimation de l'épaisseur de matériau à changement de phase nécessaire

Une paraffine A28 de PCM Products (Tableau V-3), envisagée initialement, a été utilisée pour réaliser cette estimation. Sa température de fusion vaut également 28°C, mais sa chaleur latente (155 kJ.kg⁻¹) est nettement plus faible que celle de la RT28 HC. Les résultats estimés avec la paraffine A28, ne seront pas représentatifs du niveau de performance de la RT28 HC, utilisée sur le banc BATman MCP.

Propriété	Valeur
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	28
Chaleur latente (kJ.kg^{-1})	155
Masse volumique moyenne (kg.m^{-3})	789
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	2.10^{-1}

Tableau V-3 : Propriétés de la paraffine A28

Longeon [158] a développé un outil de simulation simplifié pour simuler le stockage de chaleur dans un matériau à changement de phase. Cet outil est utilisé pour déterminer l'épaisseur nécessaire de matériau à changement de phase pour l'application.

Sollicitation	Epaisseur de MCP (mm)	Durée de la fusion (s)
3C	0,75	470
	1,80	1210
	2,00	1365
1C	1,80	8070
2C	1,80	3370

Tableau V-4 : Estimation de la durée de la fusion en fonction de l'épaisseur de paraffine A28

Jusqu'à présent, il a été constaté que la décharge galvanostatique à 3C d'un accumulateur est la plus contraignante d'un point de vue thermique (parmi les sollicitations étudiées dans ce mémoire). Théoriquement, cette décharge dure 1200 s. Une épaisseur de 1,8 mm de MCP suffit pour conserver la température de paroi de l'accumulateur entre 28 et 30°C (Tableau V-4). Des sollicitations électriques plus faibles dissipent moins de chaleur mais elles durent cependant plus longtemps. Il convient donc d'estimer la durée de fusion d'une épaisseur de 1,8 mm de MCP pour des sollicitations galvanostatiques à 1C et à 2C, pour savoir si cette épaisseur est adaptée à toutes les sollicitations. Le Tableau V-4 montre que l'épaisseur de paraffine A28 estimée à 3C convient parfaitement pour des sollicitations plus faibles puisque des décharges théoriques à 1C et à 2C durent respectivement 3600 s et 1800 s. A 1C la température de paroi de l'élément à la fin de la fusion vaut $28,3^{\circ}\text{C}$, et $29,0^{\circ}\text{C}$ à 2C.

La paraffine RT28 HC dispose d'une plus grande chaleur latente que la paraffine A28, elle devrait donc permettre d'obtenir des durées de fusion plus longues dans les mêmes conditions. De plus, de façon à augmenter la marge de sécurité à 3C, une épaisseur de 2 mm de paraffine est intégrée dans le module de batterie.

Un des principaux problèmes rencontré lors de l'utilisation d'un tel procédé, est qu'une fois le matériau fondu, il perd de son intérêt (liquide, il emmagasine de la chaleur sous forme sensible, ce qui est moins efficace que la chaleur latente), à moins d'être solidifié à nouveau. Cet aspect est d'autant plus problématique dans une application de management thermique de batterie. En effet, l'idéal serait de pouvoir utiliser la température constante de fusion de la paraffine pendant la décharge, de façon à disposer d'un système passif lorsque le véhicule fonctionne avec l'énergie de sa batterie. Cela implique de pouvoir solidifier le MCP pendant la recharge, quelle soit lente (environ huit heures), ou rapide (de 20 à 30 min à 2C). Il est donc nécessaire d'identifier un système permettant de dissiper la chaleur d'une charge à 2C d'une part, et d'évacuer la chaleur contenue dans la paraffine d'autre part.

II.2. Solidification du MCP

Pour solidifier le matériau à changement de phase, il est nécessaire de le soumettre à une température inférieure à sa température de fusion pour qu'il puisse évacuer l'énergie emmagasinée. Dans le but d'estimer si

l'utilisation d'un ventilateur d'une part, ou une amélioration de la conductivité thermique du MCP (comme le propose l'équipe de l'Institut technologique de l'Illinois) d'autre part, peuvent convenir à cette application, une étude paramétrique a été menée.

Le système simulé est identique à celui de la partie II.1. , avec une épaisseur de 2 mm de paraffine A28, mais l'élément Li-ion n'est pas soumis à une sollicitation électrique.

La durée de solidification du MCP en convection (dans un environnement à 20°C, et un système initialement à 30°C) est tracée sur la Figure V.2 pour la conductivité thermique théorique de la paraffine A28, et des conductivités 5 et 10 fois plus élevées, ainsi que pour différents coefficients d'échange thermique :

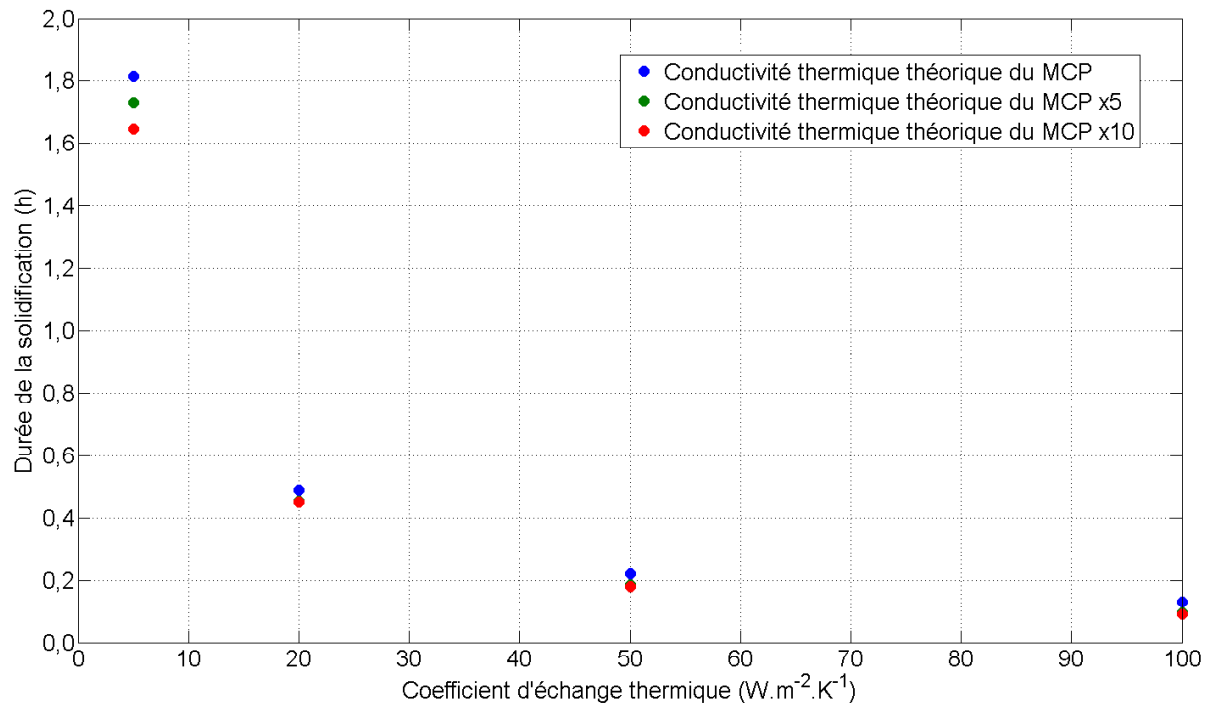


Figure V.2 : Durée de la solidification calculée lorsque la conductivité thermique et le coefficient d'échange thermique varient

La Figure V.2 montre un faible effet de l'augmentation de la conductivité thermique comparativement au coefficient d'échange thermique sur la durée de solidification. Près de deux heures sont nécessaires pour abaisser la température, en tout point du MCP, de 2°C en convection naturelle. Cette durée est réduite à une vingtaine de minutes en convection forcée avec un coefficient d'échange thermique de 50 $W.m^{-2}.K^{-1}$. L'inconvénient de cette méthode de solidification est identique à celui présenté dans le chapitre précédent (chapitre 4). En effet, pour un module de batterie de grandes dimensions et avec de nombreux éléments, les accumulateurs situés en amont seront toujours plus froids que ceux situés en aval. Le matériau à changement de phase ne peut donc être solidifié uniformément en utilisant un écoulement d'air. Dans le calcul réalisé ici, l'élément Li-ion n'est pas sollicité. Le coefficient d'échange thermique doit être élevé pour pouvoir solidifier le MCP dans un temps assez court, pour que son utilisation soit viable comparativement à l'utilisation du véhicule. Cette méthode de refroidissement ne peut donc pas convenir pour pouvoir recharger la batterie rapidement après l'utilisation du véhicule, et solidifier la paraffine simultanément.

III. Description du banc de test

Pour intégrer le matériau à changement de phase, un second banc de test a été réalisé. En effet, dans la partie précédente (Chapitre V.II.), il a été montré qu'un refroidissement convectif utilisant de l'air n'est pas adapté au problème de solidification que pose le MCP.

Pour pallier à ce problème, les étuis contenant le MCP et les éléments sont réalisés en aluminium (le même matériau que les accumulateurs réalisés en emballage rigide). L'emballage des accumulateurs peut donc être pensé de façon à ce qu'une épaisseur de paraffine y soit intégrée. L'avantage apporté par l'aluminium est sa conductivité thermique très élevée (jusqu'à $240 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) qui permet d'évacuer la chaleur par conduction thermique au travers du boîtier. Les éléments sont placés entre deux plaques conductrices de chaleur, refroidies par un écoulement d'eau. Ce dispositif permet d'évacuer la chaleur, lorsque le MCP est liquide, et accélère sa solidification. Ce système peut être également imaginé comme une dérivation du circuit de climatisation.

L'ensemble du banc d'essais est décrit dans cette partie. Etant donné que seul le système de management thermique est modifié, une majeure partie du matériel du banc d'essais précédent est conservée.

III.1. Section d'essais

Une photographie des étuis contenant l'accumulateur et le matériau à changement de phase est fournie sur la Figure V.3.

a) Etui vide



b) Etui équipé d'un élément chauffant



c) Etui rempli de MCP liquide (transparent)



d) Etui fermé



Figure V.3 : Intégration du MCP dans les étuis (\varnothing accumulateur = 26 mm, \varnothing étui = 32 mm)

Les étuis sont des cylindres creux en aluminium comportant six ailettes pour favoriser la conduction thermique dans l'épaisseur du MCP d'une part, et d'évacuer la chaleur le long de l'élément d'autre part (Figure V.3a)). Ces ailettes sont coupées à mi-hauteur, ce qui facilite le remplissage en MCP. Une fois l'élément chauffant inséré dans l'étui (Figure V.3b)), ce dernier est comblé avec le MCP liquide (la température de fusion permet de remplir directement dans cette phase (Figure V.3c))). Enfin, le couvercle referme l'ensemble et assure le contact thermique sur la face supérieure de l'étui (Figure V.3d)). Des encoches sont découpées dans l'épaisseur du couvercle de façon à laisser passer les fils de puissance, et pour mesurer la tension et la température de chaque élément, tout en conservant une surface de contact importante. De telles encoches peuvent être imaginées pour le passage des clinquants sur un pack batterie réel. Une épaisseur de 2

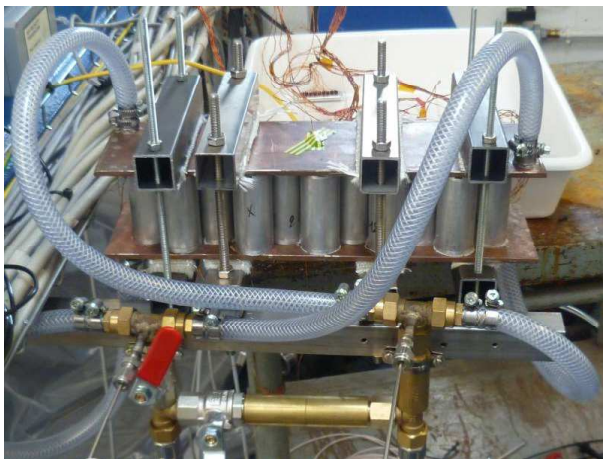
mm de MCP est introduite et la paroi de l'étui mesure 1 mm d'épaisseur, ce qui revient à augmenter le rayon de chaque accumulateur de 3 mm. Pour minimiser l'encombrement, les éléments sont placés verticalement en quinconce entre les deux plaques froides (Figure V.4).



Figure V.4 : Positionnement et numérotation des éléments dans la section d'essais

La Figure V.5 présente la section d'essais une fois la plaque supérieure apposée sur les éléments, et calorifugée :

a) Section d'essais montée



b) Section d'essai calorifugée



Figure V.5 : Montage de la section d'essais

Bien que la puissance évacuée par le système soit suffisante, en raison du débit constant et surdimensionné du bain thermostaté, le sens d'écoulement a été volontairement inversé entre la plaque supérieure et inférieure. D'une extrémité du module à l'autre, les éléments se retrouvent cette fois-ci dans des conditions semblables. Un by-pass a été intégré au circuit de fluide pour simuler différentes conditions initiales pour les essais.

III.2. Instrumentation

L'instrumentation est presque identique à celle utilisée pour le management thermique à air. Les débitmètres, l'échangeur de chaleur, les capteurs de pression absolue et différentielle ne sont plus utilisés. Un débitmètre permet de vérifier le débit d'eau dans le circuit. Le débit n'est pas réglable car il est délivré à une valeur constante par la pompe du bain thermostaté. Les sondes platine, mesurant la température du gaz précédemment, enregistrent désormais la température de la face extérieure des plaques de refroidissement (T_{g1} en haut, et T_{g2} en bas, ces sondes platine en doigt de gant ont été remplacées par des éléments sensibles PT100 identiques à ceux mesurant la température de paroi des éléments chauffants). La température d'eau à l'entrée de la section d'essais (T_{g4} renommée T_{f1}) et en sortie (T_{g3} renommée T_{f2}) est mesurée en employant à nouveau les capteurs utilisés pour l'air. Un schéma présentant l'instrumentation de la section d'essais est fourni sur la Figure V.6 :

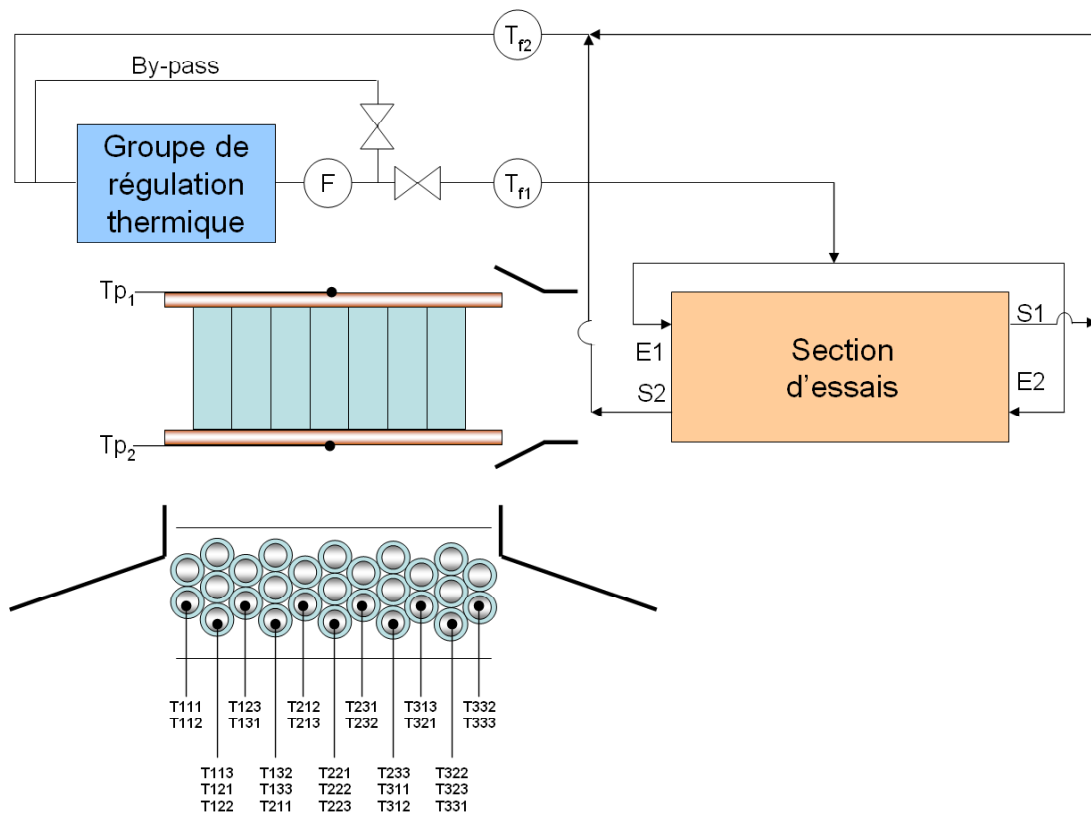


Figure V.6 : Schéma décrivant l'instrumentation de la section d'essais

Lors du montage de la section d'essais, un dysfonctionnement de certaines sondes platine placées en paroi des éléments chauffants a été constaté. Les sondes défectueuses portent les numéros 121, 213, 231, 321, 323, et 331. Les informations fournies ne sont pas prises en compte.

L'eau est régulée en température à l'aide du bain thermostaté. Son débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre, ayant plus un rôle de contrôle que de mesure. C'est pourquoi le choix s'est tourné vers un débitmètre à effet vortex (qui mesure la fréquence des tourbillons générés dans le sillage d'un obstacle, et qui est proportionnelle à la vitesse du fluide). Les caractéristiques techniques du débitmètre sont fournies dans le Tableau IV-1 :

Marque	Vortex
Référence	777 005
Gamme d'utilisation	9 à 150 L.min ⁻¹
Précision	+/- 1% de la P.E.
Alimentation	8 à 33 Vcc
Signal analogique de mesure	4-20 mA

Tableau V-5 : Référence du débitmètre

IV. Comparaison d'un système de management thermique de batterie classique et d'un système utilisant un matériau à changement de phase

Les résultats expérimentaux vont être présentés en commençant par la mise en évidence de l'effet du changement de phase sur la température de paroi des éléments chauffants, avant de comparer deux systèmes de management thermique.

IV.1. Effet du changement de phase sur la température de paroi des éléments

Dans le but d'observer l'effet du changement de phase sur la température de paroi des éléments chauffants, un test est réalisé. Les éléments ne sont pas chauffés par la cartouche chauffante, mais par le circuit d'eau, sur lequel une rampe en température a été imposée en montée puis en descente. La montée en température dure 5 h et la descente 2h. La température de paroi des éléments est tracée sur la Figure V.7 :

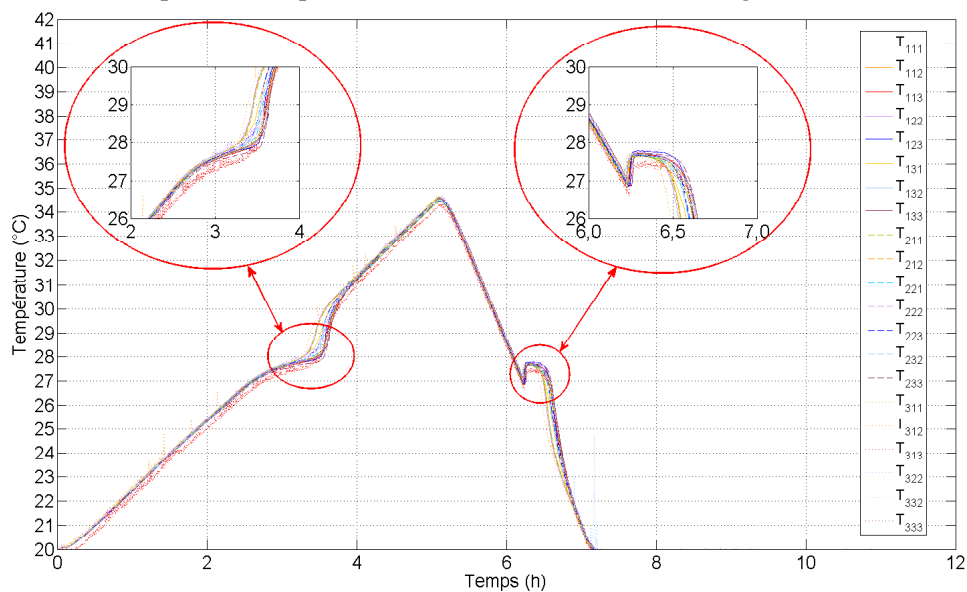


Figure V.7 : Températures des éléments mesurées en paroi pendant l'essai

Lors de la montée de la température sur la Figure V.7, les deux changements de pente de la courbe sont très visibles. Ils sont caractéristiques du changement de phase qui se déroule dans la paraffine entre 27,0°C et

28,0°C. Le changement de phase dure environ 40 minutes. Lors du refroidissement, la température diminue jusqu'à 27,0°C avant de remonter de 0,5°C jusqu'à une température constante pendant environ 8 minutes. Cet effet est caractéristique du phénomène de surfusion, qui n'est pas très important pour les mélanges de paraffine, mais qui peut devenir problématique pour d'autres catégories de MCP.

IV.2. Comparaison des deux systèmes en cycle de roulage

Un cycle de roulage réel a été réalisé sur le module intégrant le matériau à changement de phase. Une fois la température initiale obtenue, et l'essai lancé, le circuit de refroidissement passe par la boucle de by-pass. Le résultat des courbes de température est tracé sur la Figure V.8 :

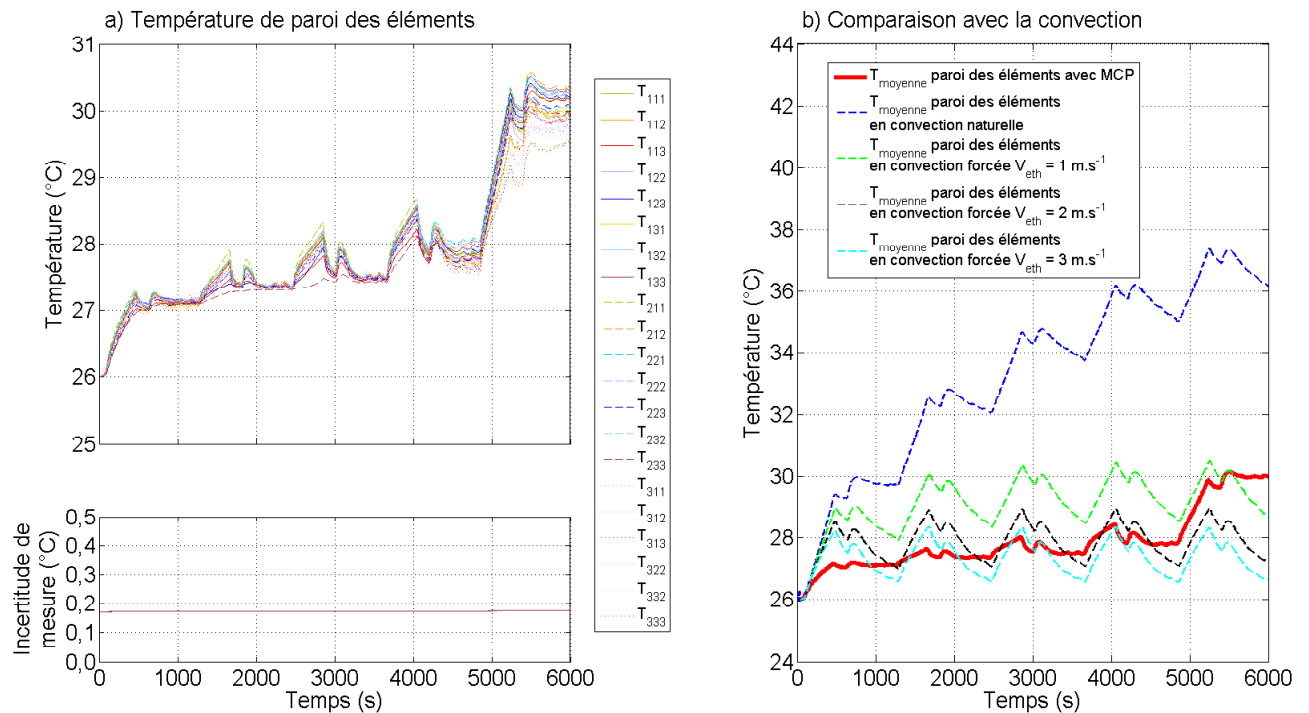


Figure V.8 : Température mesurée en paroi des éléments, et comparaison de la température moyenne de paroi des éléments avec les essais réalisés en convection (air)

La Figure V.8a) montre que la température de paroi des éléments suit toujours le comportement imposé par la sollicitation du cycle réel lorsque le matériau à changement de phase est utilisé. En imposant une température initiale inférieure de 2°C à la température de fusion de la paraffine, la température ne subit pas d'augmentation majeure. Les plus grandes variations de la température sont mesurées sur les 470 s premières secondes de l'essai (plus 1,3°C au maximum), le temps que la température atteigne la température de fusion, et à partir du cinquième cycle de roulage réel, c'est-à-dire à partir de 4840 s (plus 2,2°C). Ces deux montées démarrent respectivement à une température plus faible et une température plus élevée que le palier de fusion de la paraffine. Pour ces deux périodes, la paraffine emmagasine l'énergie sous forme sensible, sous sa forme solide en début de sollicitation, et liquide à partir du cinquième cycle. Cette seconde augmentation de la température correspond certainement à la fin de la fusion du MCP. Le matériau permet donc de manière générale de contenir la température dans une gamme comprise entre 26,0°C et 28,7°C pendant 4 cycles. Il faut rappeler que l'autonomie du véhicule lui permet de rouler pendant environ 2,7 cycles identiques à ceux-ci. A 3270 s, c'est-à-dire à la fin de l'autonomie, l'écart de température maximal entre l'ensemble des éléments est à peine supérieur à 0,1°C. L'écart de température maximal est obtenu une fois la fusion terminée et vaut 1°C. Du point de vue du management thermique de la batterie, ce système permet d'optimiser tous les

critères, c'est-à-dire de garder la température dans une gamme comprise entre 25°C et 30°C, et d'uniformiser au mieux la température de l'ensemble des éléments.

La température moyenne de paroi de tous les éléments obtenue avec ce système est comparée aux résultats du chapitre précédent (Chapitre IV, sur la Figure V.8b). Quel que soit le débit choisi pour les refroidissements par convection, la gestion thermique avec le MCP est plus performante, pendant la durée de l'autonomie du véhicule. En termes de température, ce système est équivalent à une convection forcée avec une vitesse d'air théorique imposée à l'entrée du module de 3 m.s^{-1} . La paraffine permet, également de lisser l'amplitude des fluctuations liées à la sollicitation pendant sa fusion (du début du roulage à près de 5000 s), qui dure plus longtemps que l'autonomie du véhicule.

Le circuit de refroidissement liquide permet d'initialiser la température avant que le véhicule n'entame un cycle de roulage. La température initiale imposée avant la sollicitation pour l'essai utilisant un MCP peut sembler difficile à maintenir d'une part, et nécessitant une énergie conséquente amputant une part d'autonomie de la batterie d'autre part. Cependant, en utilisant les moyens électroniques et informatiques actuels, il est tout à fait possible de rendre ce système programmable, et donc d'utiliser l'énergie du réseau électrique, plutôt que celle de la batterie pendant la charge du véhicule, pour solidifier le MCP. Si le véhicule dispose d'une prise électrique de recharge avant de démarrer, ce système est totalement passif, et il ne consomme pas d'énergie issue de la batterie. Si le véhicule n'est pas branché en stationnement, alors le circuit de refroidissement peut fonctionner sur l'énergie de la batterie. De plus, si le système est bien dimensionné, il est possible de limiter la consommation d'énergie électrique embarquée. La paraffine permet de considérablement limiter l'échauffement, si bien que la puissance que le circuit de refroidissement doit apporter pour solidifier la paraffine se limite principalement à la compensation de la chaleur latente. D'autant plus qu'une fois le matériau à changement de phase solidifié, son inertie est suffisante pour garder la batterie à une température constante, sans que la pompe du circuit de fluide ne fonctionne de manière continue. Cela permet au véhicule de redémarrer en toutes circonstances avec un système passif prêt à fonctionner de manière optimale, avec une consommation réduite de l'énergie embarquée sur le véhicule.

IV.3. Cycles de roulage et solidification pendant la recharge

L'intégration de la paraffine dans le module permet contrôler le niveau de température de l'ensemble des éléments. Cependant, la paraffine dispose d'une faible conductivité thermique, ce qui rend difficile sa solidification. Il est donc nécessaire de trouver un moyen efficace de solidifier la paraffine pendant les phases d'arrêts du véhicule (en stationnement ou recharge).

IV.3.1. Recharge à 1C

C'est pour cela que les plaques de refroidissement ont été ajoutées sur le banc d'essais. Dans le but de montrer la capacité du module à solidifier la paraffine pendant une recharge à 1C (pendant 1/2 heure), un essai a été réalisé, simulant deux situations. Le scénario se déroule comme suit :

- Deux cycles de roulage réels sont effectués, pendant lesquels l'eau coule par le by-pass;
- Une charge galvanostatique (à courant constant pendant 30 min) à 1C est réalisée, pendant laquelle le circuit d'eau est utilisé pour solidifier la paraffine. La température de consigne de l'eau, initialement fixée à 26,5°C est ajustée à 25°C au début des deux cycles de roulage.

- A nouveau, deux cycles de roulage réels sont opérés, pendant lesquels l'eau coule par le by-pass et la consigne est fixée à 35°C. Cela permet de simuler un cas où l'eau serait chaude avant la charge.
- En fixant la température de consigne à 26°C au tout début de la seconde charge, il est possible de tester la capacité du système à solidifier le MCP pendant la recharge de la batterie, alors que la température du fluide doit elle-même être régulée.

La puissance injectée dans les éléments chauffants correspondant à ce scénario est tracée sur le graphique de la Figure V.9a).

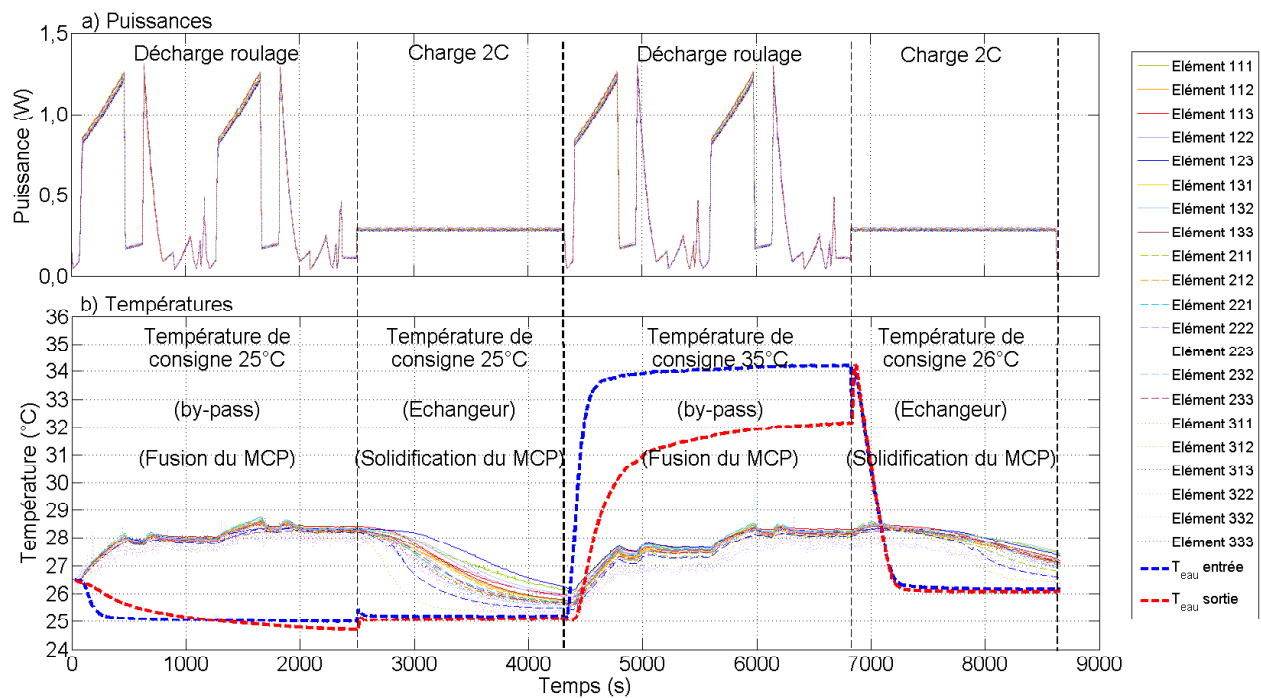


Figure V.9 : Solidification de la paraffine pendant une charge à 1C

En réponse, la température de chaque élément du module varie, et elle est tracée sur le graphique de la Figure V.9b). A la fin du second cycle de roulage (après 2000 s), la température de l'ensemble des éléments du module est constante (28,3°C en moyenne au début de la recharge) et le champ de température uniforme (0,4°C d'écart au maximum). La première recharge à 1C s'effectue alors que l'eau est réglée à 25°C. Pendant la charge, le champ de température est nettement moins uniforme que pendant la décharge (environ 2,5°C d'écart au maximum). Cependant, l'uniformité tend à réapparaître juste avant la seconde séquence de cycles de roulages réels, où un écart de 0,9°C est enregistré. A la fin de la charge, tous les éléments sont revenus à une température inférieure à 27°C. La paraffine est donc solidifiée qu'elle que soit la position de l'accumulateur dans le module. A la fin de la seconde séquence de cycles de roulage, la température moyenne des éléments vaut 28,1°C, et l'écart maximal de température 0,5°C. Pendant cette séquence, la température de consigne du circuit de refroidissement a été volontairement fixée à 35°C. Avec les pertes thermiques dans le by-pass, la température de l'eau en entrée atteint 34,2°C avant la recharge, et 32,2°C en sortie. Au début de la recharge, la température de consigne est fixée à 26°C, de façon à vérifier la capacité de la régulation à permettre la solidification du MCP pendant la charge. La température de consigne est également plus élevée que pour la première recharge dans le but d'éloigner la température au minimum du point de fusion de la paraffine pour une éventuelle sollicitation successive.

A la fin de la seconde recharge, la paroi des éléments est redescendue à un niveau de température inférieure (27,4°C pour l'élément le plus chaud) au point de fusion de la paraffine. Le système fonctionne donc même si

le véhicule est stationné en plein soleil et que la température du fluide de refroidissement est supérieure à la température de fusion.

Le bain thermostaté génère un débit surdimensionné par rapport à la section d'essais. Cependant, la mesure du débit permet de quantifier la puissance récupérée par l'eau pendant la recharge (Figure V.10) :

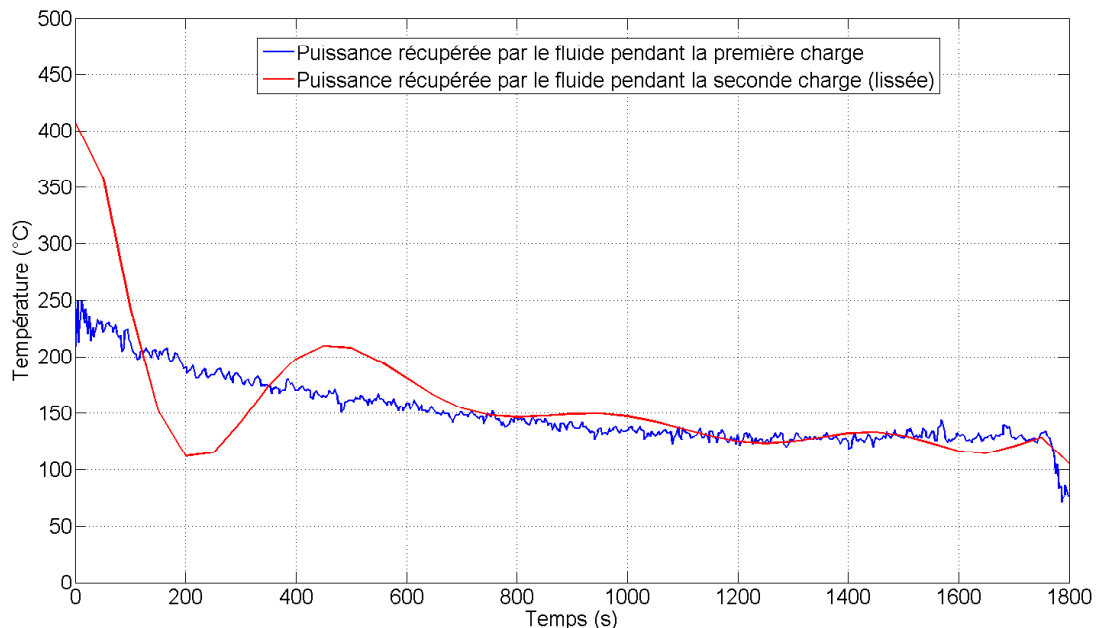


Figure V.10 : puissance récupérée par le fluide au cours des deux recharges

Dans le cas ne nécessitant pas de régulation de la température du fluide en début de recharge (courbe bleue), la puissance récupérée ne dépasse pas 250W au maximum (Figure V.10). La puissance récupérée par le fluide de refroidissement dépasse à peine 400 W sur la seconde décharge, en raison principalement de la régulation de la température. Une fois la température de consigne est atteinte par le fluide, la puissance tend vers celle nécessaire à la première recharge. La puissance nécessaire à la solidification du MCP est inférieure à celle que peut fournir la climatisation de l'automobile (2 kW en moyenne). Le circuit de refroidissement peut tout à fait être couplé au circuit de climatisation du véhicule. L'ajout de puissance à fournir pour solidifier l'intégralité du MCP (ici, seuls deux cycles de roulage ont été réalisés, et la paraffine est complètement fondue après quatre cycles) restera dans la gamme disponible sur le circuit de climatisation, qui n'est *a priori*, pas utilisé pour rafraîchir l'habitacle lorsque le véhicule est en charge.

IV.3.2. Recharge rapide à 2C

Une recharge rapide à 2C a également été réalisée sur le banc d'essais, à la suite de 2,7 cycles de roulage. La puissance et la température de paroi de chaque élément sont tracées sur la Figure V.11 :

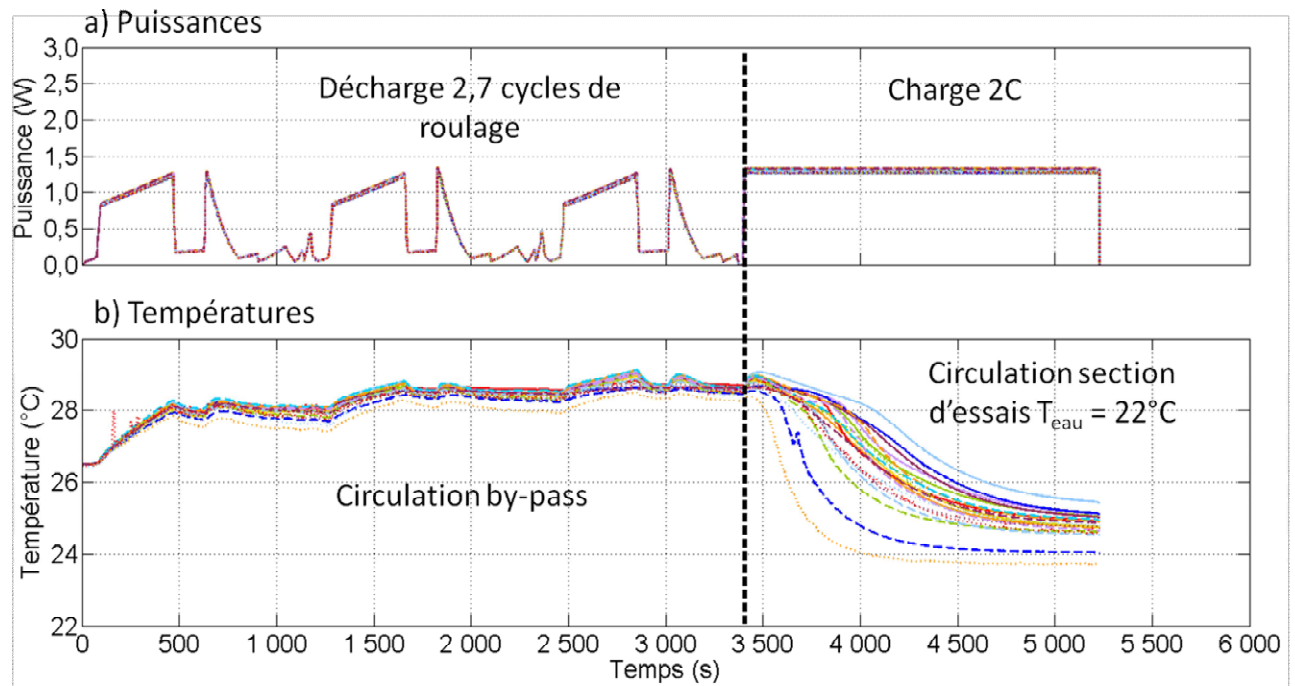


Figure V.11 : Solidification de la paraffine pendant une charge à 2C

La Figure V.11 montre que même lors d'une charge rapide à 2C, et donc très sollicitante, une eau de circulation régulée à une température de 22°C permet de refroidir l'ensemble des éléments constituant le module. La température de paroi de tous les éléments est inférieure à la température initiale avant la décharge en cycles de roulage, et donc l'ensemble de la paraffine est solidifiée à la fin de la sollicitation. Dans ce cas, la puissance de régulation de la température de l'eau est estimée à 300 W. Si la régulation de la température de l'eau est nécessaire pendant la recharge de la batterie, la puissance de solidification de la paraffine ne devrait donc pas excéder 1 kW. Cette estimation reste inférieure à la puissance que peut fournir le système de climatisation, et se base sur la puissance calculée dans le Chapitre V IV.3.1.

V. Simulations de défauts

Dans le but d'estimer la capacité du module intégrant le MCP à gérer les défauts de types déséquilibres ou emballements thermiques, des essais ont été réalisés dans ces conditions.

V.1. *Déséquilibre thermique*

Un déséquilibre thermique est provoqué sur l'élément central du module (numéroté 222). Ce déséquilibre consiste à lui faire dissiper le double de la puissance de ses voisins (identiquement au Chapitre IV.III.1.). La température de paroi des éléments est tracée sur la Figure V.12a), qui est accompagnée d'une comparaison du cas de défaut avec un management thermique utilisant la convection forcée et l'intégration du MCP (Figure V.12b)).

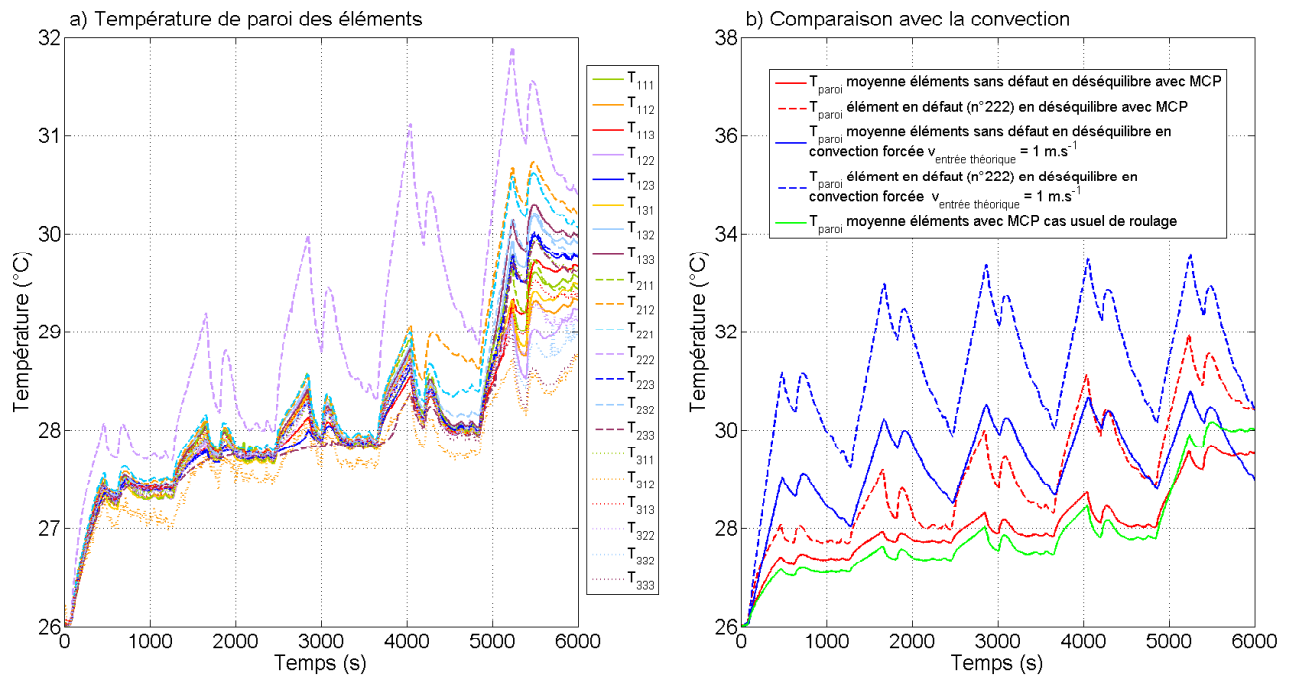


Figure V.12 : Température mesurée en paroi des éléments, et comparaison de la température moyenne de paroi des éléments sans défauts et de l'élément en défaut avec les essais en convection

Lorsque l'élément central du module d'accumulateurs génère deux fois plus de chaleur que ses homologues (Figure V.12a)), avec le matériau à changement de phase, sa température de paroi maximale atteint 30,0°C sur la durée de l'autonomie. Une augmentation maximale de 4°C est donc enregistrée en paroi de cet élément, ce qui est inférieur au cas où une vitesse d'air théorique en entrée de 1 m.s^{-1} est imposée (plus 7,4°C, Chapitre IV, Figure IV.23 page 162, et Figure V.12b)). Un écart de température de 1,1°C est mesuré à la fin de l'autonomie de la batterie avec le MCP, contre 3,2°C en convection forcée. De plus les écarts maximums pendant les 2,7 premiers cycles valent respectivement 2,2°C en présence de MCP (après 2850 s de décharge), et 4,1°C en convection forcée (après 2860 s de décharge).

La Figure V.12b) permet de comparer l'effet du défaut sur le module intégrant la paraffine, par rapport au cas usuel testé sur un module semblable, et pour un module refroidi en convection forcée. L'écart maximal de température mesuré entre le module à MCP déséquilibré et le module à MCP dans le cas usuel est de 0,4°C (à 3025 s de sollicitation). La température moyenne de paroi des éléments du module est supérieure de 2,2°C au maximum lorsque la convection forcée est utilisée comparativement au module utilisant la paraffine dans des cas de déséquilibre. De même, l'écart de température de paroi maximum entre l'élément en défaut refroidi par air et avec la paraffine est de 4,2°C.

Ces résultats montrent que même dans un cas de déséquilibre la barrière thermique que constitue la paraffine réduit fortement l'impact du défaut sur l'élément incriminé et ses voisins par rapport à la chaleur évacuée par la convection forcée induite par une vitesse d'air théorique en entrée de 1 m.s^{-1} .

V.2. Simulation d'emballage thermique

Un test en emballage thermique dans des conditions similaires à celles définies dans le chapitre précédent (Chapitre V, Figure IV.27 page 165) a été réalisé sur l'élément 222, situé au centre du module d'accumulateurs. La puissance de simulation de l'emballage est identique et démarre après dix minutes de sollicitation effectuée sur cinq cycles réels.

V.2.1. Températures mesurées en paroi des éléments

Les températures mesurées en paroi des éléments sont tracées sur le graphique de la Figure V.13.

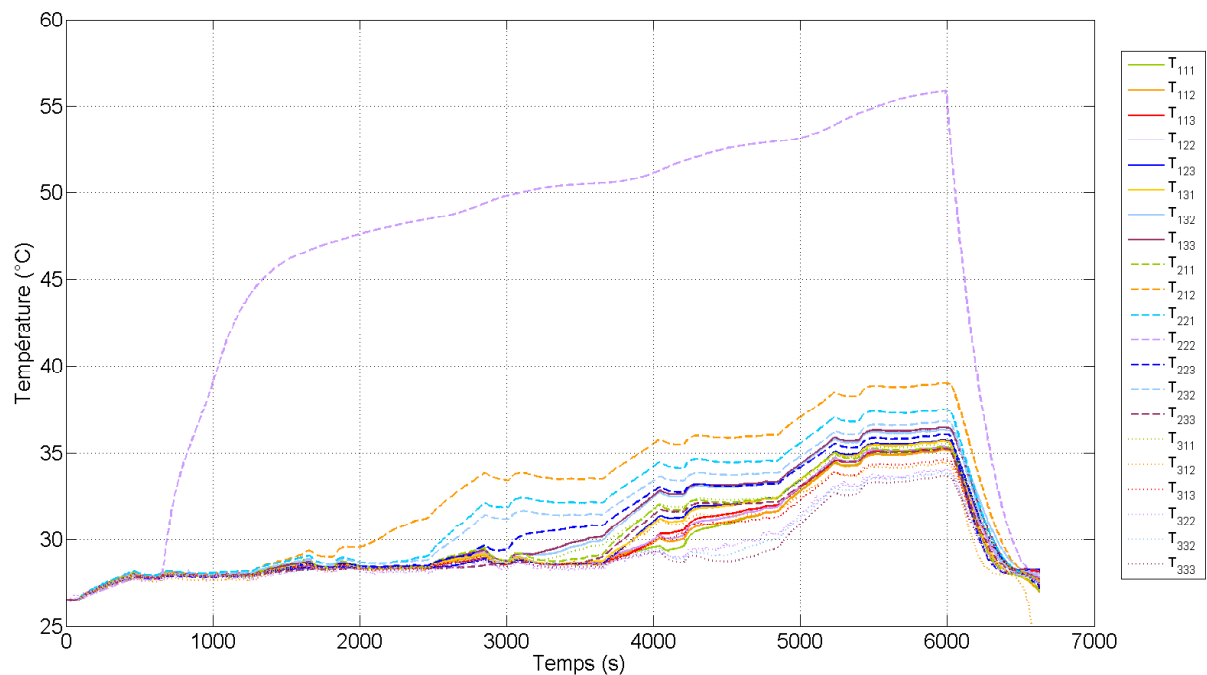


Figure V.13 : Températures mesurées en paroi des éléments du module

La température de paroi de tous les éléments du module est tracée sur le graphique de la Figure V.13. La puissance de simulation d'emballement thermique est envoyée dans l'élément 222, dont la température augmente rapidement comparativement aux autres éléments. Après 820 s d'emballement, qui caractérisent la forte montée en température de l'élément, la température de paroi atteint 45,8°C. Suite à cette montée en température, une seconde étape intervient dans l'évolution de la température de l'élément. Il s'échauffe plus lentement mais avec une pente constante, qui met en évidence un échange thermique global avec un faible coefficient d'échange (le banc est soumis à la convection naturelle, et la paraffine dégrade l'échange thermique entre l'élément et l'extérieur). Sur cette partie de la courbe, quelques fluctuations liées aux cycles que suivent ses voisins sont visibles. A la fin des cinq cycles de roulage, sa température atteint 55,9°C. Les éléments, dont la température monte prioritairement suite à l'emballement, portent les numéros 212, 221, 232, 223 (dans cet ordre). Il s'agit des quatre éléments situés directement à la périphérie de l'accumulateur défectueux (les capteurs de température des éléments 213 et 231 ne fonctionnent pas). La Figure V.14 propose quelques visualisations de l'emballement, et en particulier l'augmentation du niveau de la température du centre du module vers l'extérieur.

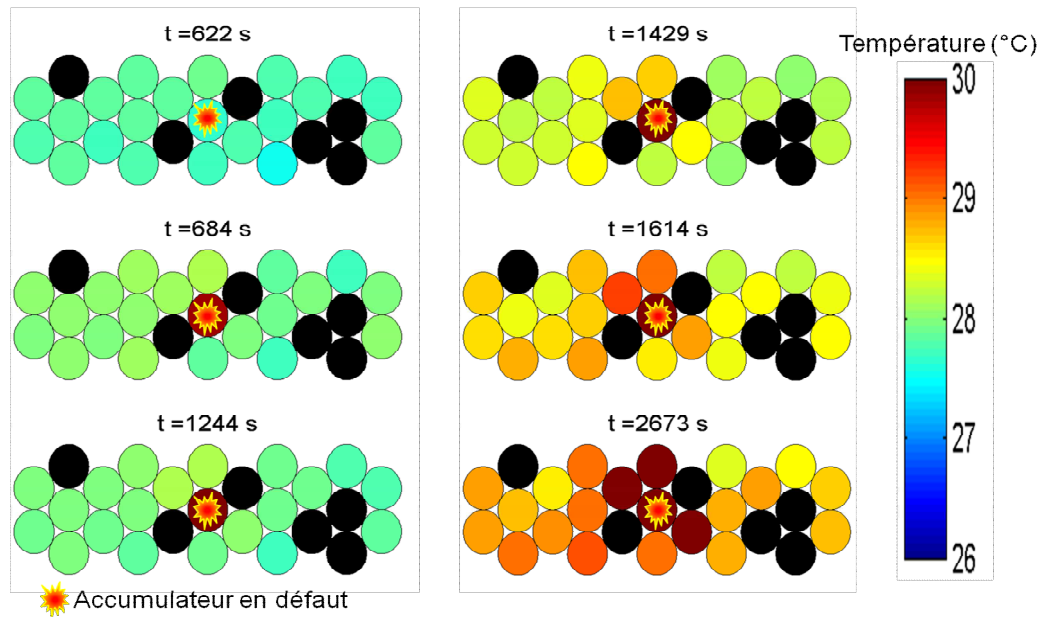


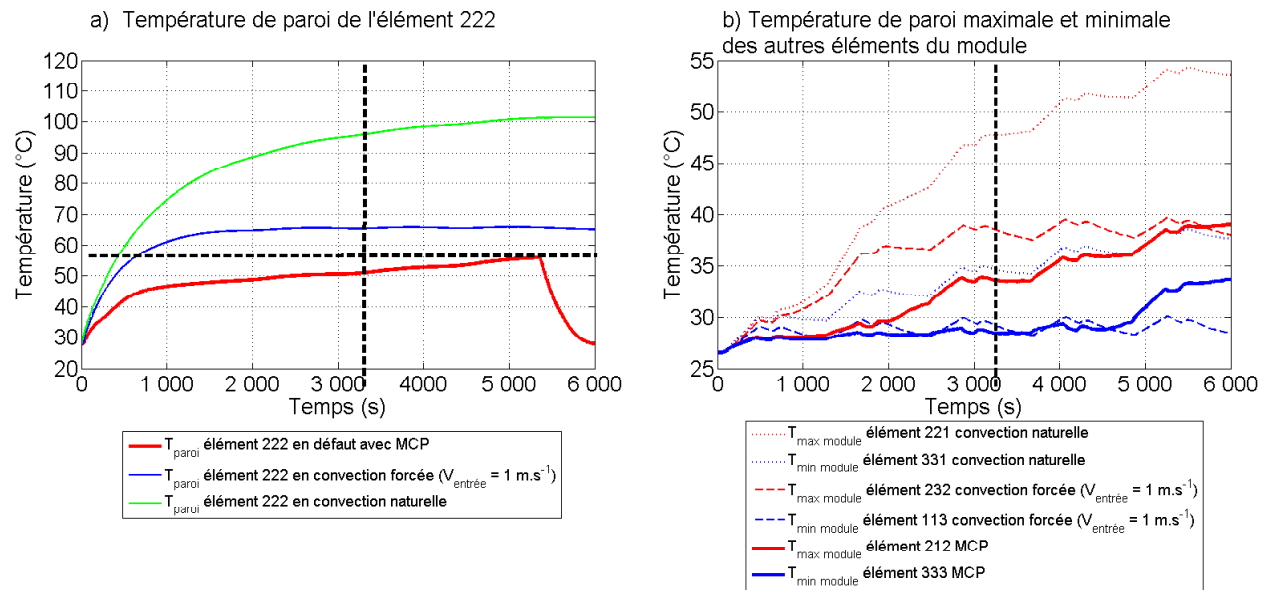
Figure V.14 : Visualisations du champ de température dans le module (un disque noir est tracé lorsque le capteur est défectueux)

La Figure V.14 met clairement en évidence le niveau de température supérieur de l'accumulateur central dès le début de l'emballement (pour un temps de 684 s). Quand cet élément atteint la seconde étape de son échauffement, la température des autres éléments augmente de façon plus significative. La première raison est la forte dissipation du flux de chaleur de l'accumulateur en défaut, qui chauffe les éléments situés à proximité. La seconde raison est l'échauffement propre des éléments, lié à la sollicitation à laquelle ils sont soumis.

De façon générale, l'intégration du matériau à changement de phase apporte un bénéfice considérable du point de vue de la sécurité. Le test réalisé avec ce module de batterie est tout à fait identique à celui effectué précédemment en convection (forcée ou non), et c'est le seul pour lequel la température de paroi de l'élément en défaut ne dépasse pas la température limite de 60°C . Il est important de comparer les températures mesurées sur cette maquette avec ceux obtenus sur la maquette précédente, de façon à estimer si la diffusion de la chaleur dans le module est aussi critique que lorsque l'air est utilisé.

V.2.2. Comparaison avec un système de management thermique utilisant de l'air

Le module intégrant un matériau à changement de phase est comparé dans cette partie aux essais réalisés en convection (naturelle et forcée) dans le cas de l'emballement thermique. La température de paroi de l'élément en défaut est tracée sur la Figure V.15a), et la température minimale et maximale des autres éléments sont représentées sur la Figure V.15b) dans les trois cas :



Comparativement à une solution en convection naturelle, la température de paroi de l'élément 222 est presque deux fois plus faible lorsque le matériau à changement de phase est utilisé. En convection forcée, la température de paroi de l'élément défectueux dépasse à peine la limite de 60°C. En cas d'emballement thermique se produisant à température ambiante (un court-circuit ou une surcharge par exemple), le problème de la détection du défaut ne se pose plus, *a priori*, avec le matériau à changement de phase. En réalité, la température interne de l'élément peut dépasser localement la limite de 60°C préconisée par les fabricants d'accumulateurs [56].

La Figure V.15b) donne un encadrement de la température du module pour les trois types de gestion thermique de la batterie. Les courbes bleues représentent les températures minimales, et les courbes rouges, les températures maximales dans chaque cas.

La plus basse température enregistrée sur le module comportant un matériau à changement de phase est du même niveau que celle mesurée avec une vitesse d'air théorique en entrée de 1 m.s^{-1} . La paraffine utilisée pour l'élément 333 à l'extrémité du module lui permet de réaliser quatre cycles consécutifs, c'est-à-dire autant que dans le cas usuel. L'influence de l'emballement thermique sur cet élément n'est donc pas significative. La température de l'élément le plus froid en convection naturelle (n°331) est nettement plus élevée, si bien qu'à la fin de l'autonomie du véhicule, elle est au même niveau que la température la plus élevée mesurée avec la paraffine (relevée sur l'accumulateur 212). En convection naturelle et forcée, l'élément le plus chaud du module, en dehors de celui défectueux, a toujours une température supérieure à celle mesurée avec la paraffine (4,8°C en plus en convection forcée, et 14,1°C en convection naturelle). L'impact de l'emballement sur les autres éléments du module est donc considérablement réduit lorsque le MCP est utilisé. De plus, l'écart de température à la fin de l'autonomie, entre l'élément le plus chaud et le plus froid du module à MCP est de 5,2°C, ce qui témoigne que la bonne uniformité de la température est conservée (pour rappel, un écart de 3,6°C a été mesuré en convection naturelle dans le cas usuel au même instant).

Il faut ajouter que le module à matériau à changement de phase est équipé d'une circulation de fluide prévue initialement pour solidifier le matériau rapidement de façon à ce que le module soit prêt pour la décharge suivante (Chapitre V.IV.3.). En cas de défaut critique, cette circulation peut être mise en marche pour évacuer plus de chaleur en dehors du pack batterie.

VI. Simulations numériques CFD 3D

La faible conductivité thermique de la paraffine peut remettre en question son utilisation si la température à cœur d'un élément Li-ion est trop élevée. L'instrumentation intrusive à cœur des accumulateurs les détériore (Chapitre II page 67). De façon à évaluer la température à cœur d'un élément du module intégrant la paraffine, une simulation CFD 3D a été réalisée. La géométrie est indiquée sur le graphique de la Figure V.16 :

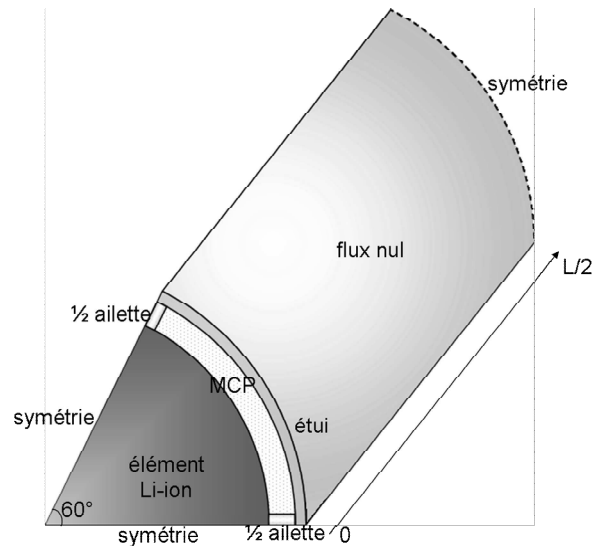


Figure V.16 : Géométrie définie pour le calcul

Le modèle de solidification-fusion d'ANSYS FLUENT® est utilisé pour simuler le changement de phase. Au lieu de suivre le front de fusion (problème de Stefan), le logiciel utilise une formulation de type enthalpie-porosité. La zone pâteuse est trait e comme un milieu poreux, avec une porositi  égale à la fraction liquide. La force de frottement correspondant à la travers e de ce milieu poreux est prise en compte. Cela permet de simuler la chute de pression li e à la formation du solide, dans le cas de la solidification par exemple.

La température à cœur, calcul e à la fin de la décharge, en convection forcée avec une vitesse d'entrée de 1 m.s^{-1} est compar e à celle d'un élément inséré dans un étui contenant de la paraffine, pour une sollicitation à $3C$ (Tableau V-6) :

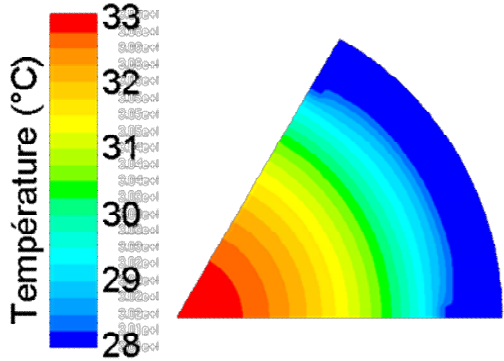
Numéro de l'élément	Température à cœur finale en convection forcée à 1 m.s^{-1} en entrée (°C)	Température à cœur finale d'un élément dans le cas de la fusion du MCP (°C)
212	33,4	
213	33,4	
222	38,7	
223	38,6	
232	39,7	
233	39,7	
312	34,4	
313	34,4	
322	39,7	
323	39,7	
332	41,8	
333	41,8	

Tableau V-6 : Comparaison des températures à cœur d'un accumulateur pour deux systèmes de management thermique

La comparaison des résultats des deux modèles CFD 3D montre que la température de cœur de l'élément est de 33°C, et qu'elle est toujours plus faible que celle calculée dans les éléments du module soumis à la convection forcée (Tableau V-6). A la fin de la décharge à 3C théorique, l'intégralité de la paraffine n'est pas fondue (Figure V.17) :

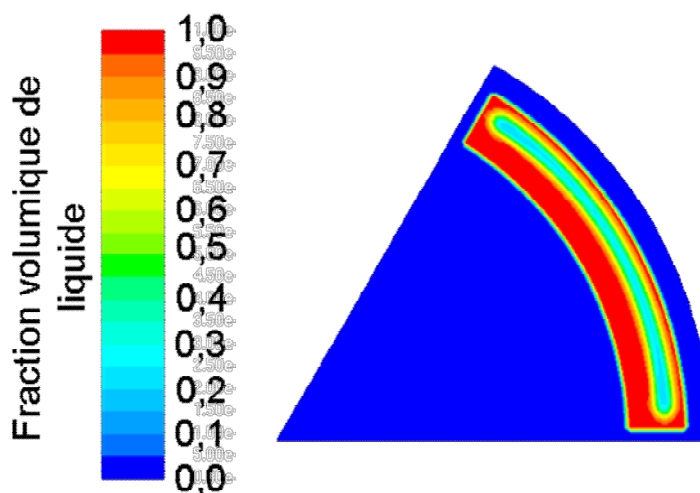


Figure V.17 : Fraction volumique de paraffine liquide à la fin de la sollicitation à 3C

La Figure V.17 montre qu'après une durée théorique de 1200 s de sollicitation à 3C, la paraffine n'est pas totalement liquide. Une partie reste dans un état pâteux, qui est intermédiaire entre une phase complètement solide ou totalement liquide. Dans le modèle, un contact parfait a été simulé entre l'étui et l'élément chauffant, si bien que la paraffine est légèrement fondue par l'extérieur, par conduction de la chaleur, en plus d'être fondue par contact direct avec l'élément. Cependant, le front de fusion principal se déplace de l'intérieur vers l'extérieur de la géométrie.

VII. Conclusion

Un management thermique semi-actif a été développé à partir de l'intégration d'un matériau à changement de phase dans un module de batterie. Un étui rempli en paraffine compte pour 46,7% de la masse d'une cellule, et le volume est augmenté de 25,0% par cellule contre près de 80% comparativement au système utilisé par [143]. Dans ces chiffres, le circuit de refroidissement n'est pas comptabilisé. Ce système est cependant performant, et semble *a priori* répondre à la plupart des contraintes thermiques qu'un module de batterie peut rencontrer au cours de sa vie.

Il permet de fournir un management thermique très performant lorsque le module de batterie est sollicité. Le niveau de température auquel les accumulateurs sont utilisés permet d'optimiser leurs performances, en favorisant leur comportement électrochimique d'une part, tout en limitant leur échauffement dans une gamme très réduite de température d'autre part. De plus, il semble difficile de trouver un autre système qui permette de maintenir un champ de température aussi uniforme. Seulement quelques dixièmes de degré sont enregistrés entre l'élément le plus chaud et le plus froid. Il permet donc un vieillissement homogène de l'ensemble des accumulateurs du module. Ce système est totalement passif pendant l'utilisation du véhicule.

Une fois la paraffine fondue, son utilisation peut paraître handicapante en raison de son caractère isolant, et de l'inertie thermique qu'elle ajoute au système. Ce problème est résolu par le couplage à une boucle de refroidissement. Les charges les plus rapides que la technologie actuelle permet de réaliser (à 2C, soit ½ heure pour 80% d'autonomie) peuvent être effectuées tout en refroidissant le système de façon à solidifier la paraffine. Le véhicule est donc prêt pour un nouveau parcours, sur lequel la batterie peut fonctionner avec un niveau de performance et de sécurité élevé.

En ce qui concerne la prévention des risques ce système montre un niveau de sécurité adapté au besoin des batteries. En effet, bien qu'un défaut de déséquilibre ou d'emballement thermique ne puisse toujours pas être détecté thermiquement avec ce système, il est inhibé de telle sorte que la température des autres éléments reste uniforme, et que la température maximale en paroi de tous les accumulateurs reste inférieure à 60°C, pendant la décharge de la batterie. Bien qu'affectés, les autres éléments du module restent mieux protégés en cas d'emballement thermique qu'avec un système de management thermique classique.

Enfin, bien que le système soit contraignant en raison de la masse qu'il engendre, il permet d'utiliser les accumulateurs à leur niveau de performance le plus élevé, et à un degré de sécurité adapté, en toutes circonstances. L'uniformité du champ de température dans le module de batterie permet un vieillissement uniforme d'une part, et une homogénéité des performances de tous les éléments d'autre part. Les besoins liés à l'équilibrage électrique de la batterie (BMS, battery management system) peuvent donc être réduits. Le NREL suggère que le nombre d'éléments Li-ion constituant le module peut être diminué, ce qui en minimise les dimensions et facilite le management thermique [161]. La différence de prix entre le pack batterie classique, et le pack batterie optimisé, devrait permettre de compenser le coût du management thermique [161]. Ces considérations semblent très optimistes. Cependant, la durée de vie du module est certainement allongée, ce qui en réduit le coût. L'idéal serait de tester le refroidissement à air et la solution à MCP sur des cellules réelles, de façon à estimer l'allongement de la durée de vie du module, et d'estimer sa rentabilité. Kizilel *et al.* [93] annoncent une augmentation de 15,5% de la capacité normalisée après 300 cycles avec leur système mettant en œuvre une paraffine comparativement à un système sans MCP.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif initial de ce travail de thèse consistait en la réalisation d'un système de management thermique de batterie Li-ion optimisé. Pour atteindre cet objectif, la compréhension des sources de chaleurs et de l'interaction entre les phénomènes thermiques et électrochimiques à l'échelle d'un accumulateur est indispensable.

Pour cela, une étude bibliographique a été menée présentant différents types d'accumulateurs Li-ion, et notamment ceux destinés à la traction automobile. Les deux technologies les plus appropriées à cette application, à l'heure actuelle, sont les couples d'électrodes LiMn_2O_4 /Graphite, présentant un potentiel de référence élevé, et le couple LiFePO_4 /Graphite, moins intéressant d'un point de vue électrique, mais moins onéreux. Les sources de chaleur principales intervenant en sollicitation ont été identifiées, et l'effet de la température sur les performances électriques de l'accumulateur a été mis en évidence. Les principaux modèles d'accumulateurs Li-ion, faisant intervenir la température sont présentés. Les modèles thermiques et électrochimiques ont été retenus pour la réalisation d'un modèle prédictif. Les différents systèmes de management thermique des batteries ont été présentés et comparés.

Le champ de température de deux accumulateurs du commerce a été modélisé à l'aide de la méthode des volumes finis selon une dimension. Afin de valider la modélisation, des caractérisations thermiques expérimentales des deux éléments ont été réalisées. La température mesurée en décharge galvanostatique, à cœur et en paroi, d'un accumulateur cylindrique de chimie LiFePO_4 /Graphite a été comparée aux résultats fournis par le modèle. En utilisant des données de la littérature pour décrire la chaleur de réaction, la température est calculée avec un écart aux données expérimentales inférieur à $0,5^\circ\text{C}$, mais la validation du modèle a été limitée par la dégradation de l'accumulateur d'essais. De façon à fournir des informations concernant le caractère anisotrope de l'accumulateur Li-ion, le modèle a été étendu à deux dimensions. Le comportement d'un second élément LiMn_2O_4 /Graphite de géométrie prismatique a été simulé. Faute de données de la littérature convenables pour l'estimation de la chaleur de réaction, une campagne de mesure de la résistance interne de l'accumulateur a été menée, dans le but d'estimer finement la variation d'entropie de l'élément. Une bonne concordance est obtenue entre les résultats expérimentaux et numériques ($\pm 1^\circ\text{C}$), mais cette méthode ne permet pas de simuler la sollicitation utilisée comme référence. Ces modèles nécessitent une caractérisation approfondie de l'accumulateur, et ne permettent pas de simuler son comportement de manière prédictive.

Dans le but d'affiner le caractère prédictif de cette modélisation, des modèles couplant les phénomènes électrochimiques aux phénomènes thermiques ont été construits. Un premier modèle de type Pseudo-2D a été réalisé à partir de données de la littérature. Les résultats obtenus n'ont pas été comparés à des mesures expérimentales, mais permettent de restituer qualitativement le comportement thermique d'un accumulateur Li-ion. L'équation de la chaleur a ensuite été dissociée du modèle électrochimique macroscopique, et un modèle 3D lui a été dédié. Ce nouveau modèle a été utilisé pour décrire le comportement de deux accumulateurs prismatiques. Les résultats obtenus pour le premier, de type LiMn_2O_4 /Graphite, fournissent un ordre de grandeur tout à fait correct, compte-tenu du manque d'informations le concernant. Des simulations ont ensuite été réalisées sur un accumulateur LiFePO_4 /Graphite, fabriqué au CEA. La conception et la connaissance des éléments constitutifs (dimensions des matériaux, taille des particules, etc.) de l'élément Li-ion a permis d'affiner les calculs. Des données supplémentaires, telles que l'utilisation des électrodes peut permettre d'affiner le modèle et notamment, de revenir à un paramétrage plus proche de celui fourni dans la littérature (en particulier pour le coefficient de diffusion de l'électrode positive). Les propriétés variables utilisées montrent les limites du modèle à faible régime et en fin de sollicitation, en raison de la complexité

du phénomène de diffusion dans l'électrode de LiFePO_4 . Les principaux atouts de ce modèle sont sa capacité à fournir un champ de température 3D avec une précision tout à fait correcte, pour une durée de calcul relativement réduite, et sa simplicité dans le couplage entre les phénomènes électrochimiques et thermiques.

Les principales voies à explorer pour améliorer ce modèle sont une meilleure prise en compte de la diffusion dans l'électrode LiFePO_4 . Cependant, à l'heure actuelle, la littérature bien que riche à ce sujet n'offre pas de modèle décrivant un mécanisme comparable aux observations expérimentales. Ces dernières expliquent que les cations Li^+ ont tendance à suivre le chemin nécessitant l'énergie la plus faible. Une idée simple pour modéliser ce phénomène serait d'étudier l'effet du chemin physique que suivent les cations, en faisant varier l'exposant de Bruggeman qui décrit la tortuosité de l'électrode. En le faisant intervenir dans le calcul de la surface spécifique, il permet d'augmenter ou de diminuer ce paramètre, ce qui revient à l'idée d'une variation du nombre de chemins possibles dans l'électrode. Cette idée se rapproche de l'hypothèse du modèle mosaïque proposé par Delacourt [98]. Cependant, une variation du nombre de chemins possibles dans l'électrode, en fonction de la sollicitation, semble plus raisonnable que la variation du rayon des particules utilisées pour la fabriquer. En faisant varier l'exposant de Bruggeman, de façon inversement proportionnelle à la concentration en Li^+ dans la solution électrolytique, l'effet de la sollicitation sur le comportement électrique et thermique peut être pris en compte. D'autre part, en faisant varier l'exposant de Bruggeman en fonction de la concentration de surface des particules d'électrode, ou de l'utilisation, il semble possible de simuler le comportement particulièrement exothermique en fin de sollicitation. La prise en compte du vieillissement de la cellule, intégrant le concept de S.E.I., est une seconde perspective d'optimisation du modèle. Les réactions d'emballement peuvent elles aussi être ajoutées. Cependant, le LiFePO_4 est un matériau considéré pour ses performances en termes de sécurité, et aucune étude sur l'emballement thermique d'accumulateurs utilisant ce matériau d'électrode n'a été trouvée dans la littérature. Un certain nombre d'informations existent concernant le LiCoO_2 , et peuvent être utilisées en première approximation.

Le banc d'essais BATman AIR a été conçu dans le but d'obtenir des essais de références à l'échelle d'un module de batterie. Les accumulateurs Li-ion ont été remplacés par des éléments chauffants dans le but de tester différentes situations que le module peut rencontrer au cours de sa vie. Pour les essais, la sollicitation électrique correspond à un cycle de roulage d'un véhicule réel. Le niveau et l'hétérogénéité de la température du module en convection naturelle montrent la nécessité de la mise en œuvre d'un système de management thermique. Des essais ont également été réalisés en convection forcée à différents débits. Des débits très élevés permettent une thermalisation correcte à l'échelle de ce module. Cependant, la puissance nécessaire à l'utilisation d'un ventilateur et à la régulation de la température, est trop importante pour que le système soit utilisé lors de l'usage du véhicule. Un débit trop faible ne permet pas de respecter les critères d'un management thermique de batterie efficace. Des simulations de défauts ont été également étudiées. Les résultats ont mis en évidence qu'une détection thermique, d'un défaut d'équilibrage, ou d'une anomalie de type emballement thermique ne permet pas la prévention des risques mettant en cause la sécurité des personnes embarquées à bord du véhicule. De plus en convection naturelle, la température de paroi de l'accumulateur défectueux atteint près de 100°C et en convection forcée avec un faible débit, la limite de 60°C préconisée par les constructeurs est dépassée. De plus, l'écoulement transmet l'anomalie aux éléments situés dans le sillage de l'accumulateur défectueux, et peut déclencher leur propre emballement thermique.

Un second système de management thermique intégrant un matériau à changement de phase a été réalisé. Ce système est digne d'intérêt car il est parfaitement passif lorsque le véhicule est utilisé pour un déplacement. De plus, il remplit l'ensemble des critères qu'un management thermique efficace doit respecter. En roulage, le champ de température dans le module est presque parfaitement uniforme. La contrainte apportée par l'utilisation d'un matériau à changement de phase est sa perte d'intérêt une fois fondu. Ce problème est résolu par l'intégration d'un circuit de refroidissement dans la boucle expérimentale, qui peut être assimilé à une

dérivation du circuit de climatisation. Celle-ci peut parfaitement fournir la puissance nécessaire à la solidification du MCP, même si la batterie subit une charge de grande intensité. Concernant les aspects sécuritaires, le MCP permet de limiter la température de l'élément en défaut de façon à ce qu'elle soit inférieure à la limite critique de 60°C. Même si les éléments voisins de l'accumulateur défectueux sont impactés par l'anomalie, leur échauffement reste plus faible qu'en convection forcée en air. L'utilisation du module à température constante doit permettre un allongement significatif de sa durée de vie, permettant entre autres la réduction du coût du pack batterie à plus ou moins court terme.

Idéalement, cette étude devrait être complétée à l'avenir par l'intégration de vrais accumulateurs dans le module pour quantifier le gain que peut apporter ce système de management thermique sur la durée de vie des cellules Li-ion, leurs performances, et sur la perte de leur capacité. Néanmoins, les aspects sécuritaires limitent le champ d'essais réalisable sur des cellules réelles (les risques liés à un emballement généralisé sont importants). L'approche utilisée dans cette thèse se démarque fortement des études de la littérature, qui se bornent généralement à des simulations numériques sans validation expérimentales, ou à des tests sur une cellule, ne permettant d'évaluer l'impact de l'élément défectueux à l'échelle du module. Pour que ce système puisse être également adapté aux contraintes liées à l'industrie automobile, la réduction de sa masse semble nécessaire, mais n'est pas insurmontable. Les modules d'accumulateurs prismatiques sont généralement plus compacts que ceux constitués d'éléments cylindriques. Une étude sur cette seconde géométrie peut s'avérer complémentaire. D'autres systèmes de management thermique pourraient également être ajoutés à la comparaison de ceux proposés dans cette étude.

Références

- [1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_de_l%27automobile, consulté le 30/09/2013
- [2] R. Cowan, S. Hulten. Escaping lock-in: The case of the electric vehicle. *Technological Forecasting and social change*, 53, 61-79, (1996)
- [3] M. Anderman. The xEV market. *Advance Automotive Battery Technology, Application and Market Symposium*, Strasbourg, France, June 24-28 (2013)
- [4] <http://www.renault.fr/gamme-renault/vehicules-electriques/zoe/zoe/presentation-generale/>, consulté le 30/09/2013
- [5] M. Broussely, G. Archdale. Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5–10 years. *Journal of Power Sources*, 136, 386-394, (2004)
- [6] S. J. Gerssen-Gondelach, A. P.C. Faaij. Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term. *Jounral of Power Sources*, 212, 111-129, (2012)
- [7] http://www.insee.fr/fr/themes/document.asp?ref_id=ip1252, consulté le 30/09/2013
- [8] www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr, *Chiffres clés du climat, France et Monde*, Edition 2012, consulté le 30/09/2013
- [9] Ademe & vous, *Stratégie et études*, n°21, 21 Juillet 2009
- [10] Commissariat Général du Développement Durable, *L'évolution du mix électrique dans le monde entre 1980 et 2010*, n°406, Avril 2013
- [11] J. Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 77, 183-197, (1999)
- [12] D. H. Jeon, S. M. Baek. Thermal modeling of cylindrical lithium ion battery during discharge cycle. *Energy Conversion and Management*, 52, 2973-2981, (2011)
- [13] J.-F. Cousseau, C. Siret, P. Biensan, M. Broussely. Recent developments in Li-ion prismatic cells. *Journal of Power Sources*, 162, 790-796, (2006)
- [14] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pila_di_Volta_01.jpg, consulté le 30/09/2013
- [15] M Cugnet, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I (2008).
- [16] http://www.symbiocars.com/symbiocars/JO/index.php?option=com_content&view=article&id=9:bref-comparatif-des-technologies-de-batteries&catid=3:batteries&Itemid=14, consulté le 30/09/2013
- [17] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jamais_contente.jpg, consulté le 30/09/2013
- [18] A. Taniguchi, N. Fujioka, M. Ikoma, A. Ohta. Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs. *Journal of Power Sources*, 100, 117-124, (2001)
- [19] *Véhicules électriques éligibles aux aides de l'ADEME*, ADEME, (mise à jour de Janvier 2011)
- [20] Q. Huang, M. Yan, Z. Jiang. Thermal study on single electrodes in lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 156, 541-546, (2006)
- [21] N. Navarathinam, R. Lee, H. Chesser. Characterization of Lithium-Polymer batteries for CubeSat applications. *Acta Astronautica*, 68, 1752-1760, (2011)
- [22] M. Muratori, *Ph.D. Thesis*, Politecnico Di Milano, (2009)
- [23] L. Ménard, G. Fontès, S. Astier. Dynamic energy model of a lithium-ion battery. *Mathematics and Computer in Simulation*, 81, 327-339, (2010)
- [24] K. A. Smith, C. D. Rahn, C.-Y. Wang. Model-Based Electrochemical Estimation of Lithium-Ion Batteries. *17th IEEE International Conference on Control Applications Part of 2008 IEEE Multi-conference on Systems and Control*, San Antonio, Texas, (September 3-5, 2008)
- [25] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2004)
- [26] C. Forgez, D. V. Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt. Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 195, 2961-2968, (2010)
- [27] P. Nelson, D. Dees, K. Amine, G. Henriksen. Modeling thermal management of lithium-ion PNGV batteries. *Journal of Power Sources*, 110, 349-356, (2002)
- [28] *PNGV Battery Test Manual*, Revision 3, DOE/ID-10597, (February 2001)
- [29] http://fr.wikipedia.org/wiki/Terre#cite_note-1, consulté le 30/09/2013
- [30] A. Hande. Internal battery temperature estimation using series battery resistance measurements during cold temperatures. *Journal of Power Sources*, 158, 1039-1046, (2006)

- [31] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L.D. Whitcanack, K.B. Chin, S. Surampudi, H. Croft, D. Tice, R. Staniewicz. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes. *Journal of Power Sources*, 119-121, 349-358, (2003)
- [32] N. Sato. Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles. *Journal of Power Sources*, 99, 70-77, (2001)
- [33] G. G. Botte, B. A. Johnson, R. E. White. Influence of Some Design Variables on the Thermal Behavior of a Lithium-Ion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 914-923, (1999)
- [34] M.A. Gee and F.C. Laman. Thermal Stability Study of LiAsF_6 Electrolytes Using Accelerating Rate Calorimetry. *Journal of the Electrochemical Society*, 140, L53-L55, (1993)
- [35] P. M. Gomadam, J. W. Weidner, R. A. Dougal, R. E. White. Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems. *Journal of Power Sources* 110, 267-284, (2002)
- [36] K. Smith, C.-Y. Wang. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 160, 662-673, (2006)
- [37] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman. A General Energy Balance for Battery Systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 132, 5-12, (1985)
- [38] L. Rao, J. Newman. Heat-Generation Rate and General Energy Balance for Insertion Battery Systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 2697-2704, (1997)
- [39] S. Al Hallaj, H. Maleki, J.S. Hong, J.R. Selman. Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 83, 1-8, (1999)
- [40] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, T. Araki. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles. *Journal of Power Sources*, 158, 535-542, (2006)
- [41] K. Onda, H. Kameyama, T. Hanamoto, K. Ito. Experimental Study on Heat Generation Behavior of Small Lithium-Ion Secondary Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A285-A291, (2003)
- [42] Y. F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz. Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons. *Journal of the Electrochemical Society*, 151, A422-A426, (2004)
- [43] S. Zaho, F. Wu, L. Yang, L. Gao, A. F. Burke. A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 12, 242-245, (2010)
- [44] H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller, P. Birke. Comparison of Several Methods for Determining the Internal Resistance of Lithium Ion Cells. *Sensors*, 10, 5604-5625, (2010)
- [45] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter, Y.-M. Chiang. Strain Accommodation during Phase Transformation in Olivine-Based Cathodes as a Material Selection Criterion for High Power Rechargeable Batteries, *Advance Functional Materials*, 7, 1115-1123, (2007)
- [46] F. Zhou, T. Maxisch, G. Ceder. Configurational Electronic Entropy and the Phase Diagrams of the Mixed-Valence Oxides : The Case of Li_xFePO_4 . *Physical Review Letters*, 97, 155704, (2006)
- [47] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. W., J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang. Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management. *Journal of Power Sources*, 195, 3720-3729, (2010)
- [48] K. Takano, Y. Saito, K. Kanari, K. Kato, A. Negishi, T. Kato. Entropy change in lithium ion cells on charge and discharge. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 251-258, (2002)
- [49] J. Remmlinger, M. Buchholz, M. Meiler, P. Bernreuter, K. Dietmayer. State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation. *Journal of Power Sources*, 196, 5357-5363, (2011)
- [50] G. Nagasubramanian, D. Doughty. Improving the interfacial resistance in lithium cells with additives. *Journal of Power Sources*, 96, 29-32, (2001)
- [51] J. P. Christopersen, G. L. Hunt, C. D. Ho, D. Howell. Pulse resistance effects due to charging or discharging of high-power lithium-ion cells: A path dependence study. *Journal of Power Sources*, 173, 998-1005, (2007)
- [52] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman. Relaxation Phenomena in Lithium-Ion-Insertion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 982-990, (1994)
- [53] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195, 7904-7929, (2010)

-
- [54] J.L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz. Phase Diagram of Li_xFePO_4 . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, A151-A155, (2006)
 - [55] T. M. Brandhauer, S. Garimella, T. F. Fuller. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, R1-R25, (2011)
 - [56] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 170, 476-489, (2007)
 - [57] W. Cai, H. Wang, H. Maleki, J. Howerd, E. Lara-Curzio. Experimental simulation of internal short circuit in Li-ion and Li-ion-polymer cells. *Journal of Power Sources*, 196, 7779-7783, (2011)
 - [58] Y. Chen, L. Song, J. W. Evans. Modelling studies on battery thermal behaviour, thermal runaway, thermal management, and energy efficiency. *Energy Conversion Engineering Conference, IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety*, (1996)
 - [59] Y. Chen, J. W. Evans. Thermal Analysis of Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 2708-2712, (1996)
 - [60] W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, K. Amine. Thermal properties of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell. *Journal of Power Sources*, 174, 673-677, (2007)
 - [61] M. Fleckenstein, O. Bohlen, M. A. Roscher, B. Bäker. Current density and state of charge inhomogeneities in Li-ion battery cells with LiFePO_4 as cathode material due to temperature gradients. *Journal of Power Sources*, 196, 4769-4778, (2011)
 - [62] R. Mahamud, C. Park. Reciprocating air flow for Li-ion battery thermal management to improve temperature uniformity. *Journal of Power Sources*, 196, 5685-5696, (2011)
 - [63] S. S. Zhang. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 164, 351-364, (2007)
 - [64] M. Doyle, *Ph.D. Thesis*, University of California-Berkeley, (1995)
 - [65] M. Doyle, T. Fuller, J. Newman. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 1526-1533, (1993)
 - [66] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman. Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 1-10, (1994)
 - [67] M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J.-M. Tarascon. Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1890-1903, (1996)
 - [68] C. R. Pals, J. Newman. Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery: I . Discharge Behavior of a Single Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3274-3281, (1995)
 - [69] C. R. Pals, J. Newman. Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery: II . Temperature Profiles in a Cell Stack. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3282-3288, (1995)
 - [70] K. E. Thomas, J. Newman. Thermal Modeling of Porous Insertion Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A176-A192, (2003)
 - [71] D. Guyomard, J. M. Tarascon. Li Metal-Free Rechargeable LiMn_2O_4 /Carbon Cells: Their Understanding and Optimization. *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 937-948, (1992)
 - [72] G. S. Nagarajan, J. W. Van Zee, R. M. Spotnitz. A Mathematical Model for Intercalation Electrode Behavior: I. Effect of Particle-Size Distribution on Discharge Capacity. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 771-779, (1998)
 - [73] P. Arora, M. Doyle, A. S. Gozdz, R. E. White, J. Newman. Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries. *Journal of power Sources*, 88, 219-231, (2000)
 - [74] G. Chen, X. Song, T. J. Richardson. Electron Microscopy study of the LiFePO_4 to FePO_4 Phase Transition. *Electrochemical and Solid-state letters*, 9, A295-298, (2006)
 - [75] M. Tang, J. F. Belak, M. R. Dorr. Anisotropic Phase Boundary Morphology in Nanoscale Olivine Electrode Particles. *Journal Physical Chemistry C*, 115, 4922-4926, (2011)
 - [76] D. Danilov, P.H.L. Notten. Mathematical modelling of ionic transport in the electrolyte of Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 53, 5569-5578, (2008)
 - [77] P. M. Gomadam, R. E. white, J. W. Weidner. Modeling Heat Conduction in Spiral Geometries. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A1339-A1345, (2003)
 - [78] L. Song, J. W. Evans. Electrochemical-Thermal Model of Lithium Polymer Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2086-2095, (2000)
-

- [79] V. Srinivasan, C. Y. Wang. Analysis of Electrochemical and Thermal Behavior of Li-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A98-A106. (2003)
- [80] L. Cai, R. E. White. Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. *Journal of Power Sources*, 196, 5985-5989, (2011)
- [81] X. Zhang. Thermal analysis of a cylindrical lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 56, 1246-1255, (2011)
- [82] A. Funahashi, Y. Kida, K. Yanagida, T. Nohma, I. Yonezu. Thermal simulation of large-scale lithium secondary batteries using a graphite-coke hybrid carbon negative electrode and $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ positive electrode. *Journal of Power Sources*, 104, 248-252, (2002)
- [83] S.C. Chen, C.C. Wan, Y.Y. Wang. Thermal analysis of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 140, 111-124, (2005)
- [84] Y. Inui, Y. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Watase, Y. Kitamura. Simulation of temperature distribution in cylindrical and prismatic lithium ion secondary batteries. *Energy Conversion and Management*, 48, 2103-2109, (2007)
- [85] Y. Chen and J. W. Evans. Three-Dimensional Thermal Modeling of Lithium-Polymer Batteries under Galvanostatic Discharge and Dynamic Power Profile . *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 2947-2955, (1994)
- [86] O. Tsukasa, Honda motor, Battery pack device, Japan, JP2010277948, (2010)
- [87] K. Kosuke U. Yasunori K. Nobuaki, T. Takenori, T. Gosei, Toyota Motor, Battery pack, Japan, JP2011129311, (2011)
- [88] M. Sievers, U. Sievers, S.S. Mao. Thermal modelling of new Li-ion cell design modifications. *Forsch Ingenieurwes*, 74, 215-231, (2010)
- [89] A. A. Pesaran. Battery thermal models for hybrid vehicle simulations. *Journal of Power Sources*, 110, 377-382, (2002)
- [90] M. R. Cosley, M. P. Garcia. Battery thermal management. *Telecommunications Energy Conference*, INTELEC 2004. 26th Annual International. (2004)
- [91] Z. Rao, S. Wang. A review of power battery thermal energy management. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4554-4571, (2011)
- [92] S. Al Hallaj, R. Kizilel, A. Lateef, R. Sabbah, M. Farid, J. R. Selman. Passive thermal management using phase change material (PCM) for EV and HEV Li-ion batteries. *Vehicle Power and Propulsion*, IEEE Conference, (2005)
- [93] R. Kizilel, A. Lateef, R. Sabbah, M.M. Farid, J.R. Selman, S. Al Hallaj. Passive control of temperature excursion and uniformity in high-energy Li-ion battery packs at high current and ambient temperature. *Journal of Power Sources*, 183, 370-375, (2008)
- [94] R. Kizilel, R. Sabbah, J. R. Selman, S. Al Hallaj. An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs. *Journal of Power Sources*, 194, 1105-1112, (2009)
- [95] R. Sabbah, R. Kizilel, J.R. Selman, S. Al Hallaj. Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: Limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution. *Journal of Power Sources*, 182, 630-638, (2008)
- [96] R. E. Williford, V. V. Viswanthan, Ji-Guang Zhang. Effects of entropy changes in anodes and cathodes on the thermal behavior of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 189, 101-107, (2009)
- [97] R. E. Gerver, J. P. Meyers. Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Lithium-Ion Batteries in Tabbed Planar Configurations Batteries and Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A835-A843, (2011)
- [98] C. Delacourt, M. Safari. Analysis of lithium deinsertion/insertion in Li_yFePO_4 with a simple mathematical model. *Electrochimica Acta*, 56, 5222-5229 (2011)
- [99] D. M. Bernardi, J.-Y. Go. Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 196, 412-427, (2011)
- [100] K. E. Thomas, J. Newman. Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes. *Journal of Power Sources* 119-121, 844-849, (2003)
- [101] K. E. Thomas, C. Bogatu, J. Newman. Measurement of the Entropy of Reaction as a Function of State of Charge in Doped and Undoped Lithium Manganese Oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 148, A570-A575, (2001)
- [102] M. A. Roscher, D. U. Sauer. Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of LiFePO_4 -based lithium ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 196, 331-336, (2011)

-
- [103] Y. Hu S. Yurkovich, Y. Guezennec, B.J. Yurkovich. Electro-thermal battery model identification for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 196, 449-457, (2011)
- [104] L. O. Valøen and J. N. Reimers. Transport Properties of LiPF_6 -Based Li-Ion Battery Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, A882-A891, (2005)
- [105] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, R. E. White. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 156, 620-628 (2006)
- [106] A. M. Colclasure, R. J. Kee. Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55, 8960-8973, (2010)
- [107] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White, B. N. Popov. Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 151, A196-A203, (2004)
- [108] K. Kumaresan, G. Sikha, R. E. White. Thermal Model for a Li-Ion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 155, A164-A171, (2008)
- [109] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet. Simplified Electrochemical and Thermal Model of LiFePO_4 -Graphite Li-Ion Batteries for Fast Charge Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 159, A1508-A1519, (2012)
- [110] M. Safari, C. Delacourt. Modeling of a Commercial Graphite/ LiFePO_4 Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A562-A571, (2011)
- [111] M. Guo, G. Sikha, R. E. White. Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A122-A132, (2011)
- [112] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, X. He. Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery. *Journal of Power Sources* 199, 227-238, (2012)
- [113] V. Srinivasan, J. Newman. Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 151, A1517-A1529, (2004)
- [114] V. Srinivasan, J. Newman. Design and Optimization of a Natural Graphite/Iron Phosphate Lithium-Ion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 151, A1530-A1538, (2004)
- [115] S. Dargaville, T. W. Farrell. Predicting Active Material Utilization in LiFePO_4 Electrodes Using a Multiscale Mathematical Model. *Journal of the Electrochemical Society*, 157, A830-A840, (2010)
- [116] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill. Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-scale model. *Nature Materials*, 7, 665-671, (2008)
- [117] C. V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib. Study of the Li-insertion/extraction process in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. *Journal of Power Sources*, 187, 555-564, (2009)
- [118] H. Joachin, T. D. Kaun, K. Zaghib, J. Prakash. Electrochemical and Thermal Studies of Carbon-Coated LiFePO_4 Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 156, A401-A406, (2009)
- [119] J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.C Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wholfahrt-Mehrens, C. Volger, A. Hammouche. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147, 269-281, (2005)
- [120] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 241, 680-689, (2013)
- [121] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov. Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures: Part II. Capacity fade analysis. *Journal of Power Sources*, 112, 614-620, (2002)
- [122] C. Bruenig. Clariant Cathode Materials : From Lithium Iron Phosphate to High Volts Compounds. *Large Lithium Ion Battery Technology and Application Symposium*, Strasbourg, France, June 24-28 (2013)
- [123] S. Levasseur. High-Voltage NMC Cathode Materials for xEVs : Clearing up the smoke. *Large Lithium Ion Battery Technology and Application Symposium*, Strasbourg, France, June 24-28 (2013)
- [124] J. Jacobs, Marissa Caldwell, Wei Tong, Dee Strand, Bin Li, Steven Kaye. Discovery of a $> 250 \text{ mAh.g}^{-1}$, Non-Layered Oxide Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Large Lithium Ion Battery Technology and Application Symposium*, Strasbourg, France, June 24-28 (2013)
- [125] P. Arora, M. Doyle, R. E. White. Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 3543-3553, (1999)
-

- [126] C. Wang, U. S. Kasavajjula, P.E. Arce. A Discharge Model for Phase Transformation Electrodes: Formulation, Experimental Validation and Analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 16656-16653, (2007)
- [127] S. G. Stewart, V. Srinivasan, J. Newman. Modeling the Performance of Lithium-Ion Batteries and Capacitors during Hybrid-Electric-Vehicle Operation. *Journal of the Electrochemical Society*, 155, A664-A671, (2008)
- [128] I. V. Thorat, T. Joshi, K. Zaghib, J. N. Harb, D. R. Wheeler. Understanding Rate-Limiting Mechanisms in LiFePO_4 Cathodes for Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A1185-A1193, (2011)
- [129] J. C. Forman, S. J. Moura, J. L. Stein, H. K. Fathy. Genetic identification and fisher identifiability analysis of the Doyle–Fuller–Newman model from experimental cycling of a LiFePO_4 cell. *Journal of Power Sources*, 210, 263-275, (2012)
- [130] Y. Ye, Y. Shi, A. A. O. Tay. Electro-thermal cycle life model for lithium iron phosphate battery. *Journal of Power Sources*, 217, 509-518, (2012)
- [131] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet. A Simplified Electrochemical and Thermal Aging Model of LiFePO_4 -Graphite Li-ion Batteries: Power and Capacity Fade Simulations. *Journal of the Electrochemical Society*, 160, A616-A628, (2013)
- [132] L.H. Saw, Y. Ye, A. A. O. Tay. Electrochemical–thermal analysis of 18650 Lithium Iron Phosphate cell. *Energy Conversion and Management* 75, 162-174, (2013)
- [133] M. Doyle, Y. Fuentes. Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A706-A713, (2003)
- [134] W. Fang, O. J. Kwon, C.-Y. Wang. Electrochemical-thermal modeling of automotive Li-ion batteries and experimental validation using a three-electrode cell. *International Journal of Energy Research*, 34, 107-115, (2010)
- [135] G.-H. Kim, K. Smith, K.-J. Lee, S. Santhanagopalan, A. Pesaran. Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A955-A969, (2011)
- [136] M Guo, R. E. White. Thermal Model for Lithium Ion Battery Pack with Mixed Parallel and Series Configuration. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A1166-A1176, (2011)
- [137] Y. F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz. The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite. *Journal of Power Sources* 119-121, 850-855, (2003)
- [138] R. D. Metah, P. Bradshaw. Desing Rules for Small Low Speed Wind Tunnels. *The Aeronautical Journal of the Royal Aeronautical Society*, 443-449, (1979)
- [139] Air Liquide, *Encyclopédie des gaz*, <http://encyclopedia.airliquide.com>, consulté le 30/09/2013
- [140] *Handbook of Chemistry and Physics*, 94th Edition (2013-2014)
- [141] B.E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The Properties of Gas and Liquid*, 5th Edition, (2001)
- [142] ASHRAE, *Thermophysical Properties of Refrigerants*, (1976)
- [143] S. A. Khateeb, M. M. Farid, J. R. Selman, S. Al-Hallaj. Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter. *Journal of Power Sources*, 128, 292-307, (2004)
- [144] G.-H Kim, A. Pesaran. Battery Thermal Management Design Modeling. *The World Electric Association Journal*, 1, 126-133, (2007)
- [145] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz. Main aging mechanisms in Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 146, 90-96, (2005)
- [146] Y. Saito, K. Takano, A. Negishi. Thermal behaviors of lithium-ion cells during overcharge. *Journal of Power Sources*, 97-98, 693-696, (2001)
- [147] P. Dan, E. Mengeritski, Y. Geronov, D. Aurbach, I. Weisman. Performances and safety behaviour of rechargeable AA-size $\text{Li}/\text{Li}_x\text{MnO}_2$ cell. *Journal of Power Sources*, 54, 143-145, (1995)
- [148] S.-I. Tobishima, J.-I. Yamaki. A consideration of lithium cell safety. *Journal of Power Sources*, 81-82, 882-886, (1999)
- [149] R. Spotnitz, J.Franklin. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 113, 81-100, (2003)
- [150] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 208, 210-224, (2012)

-
- [151] R.A. Leising, M. J. Palazzo, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi. Abuse Testing of Lithium-Ion Batteries: Characterization of the Overcharge Reaction of LiCoO_2 /Graphite Cells . *Journal of The Electrochemical Society*, 148, A838-A844, (2001)
- [152] S. Santhanagopalan, P. Ramadass, J. Zhang. Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell. *Journal of Power Sources*, 194, 550-557, (2009)
- [153] R. W. Moore, H. Marr, M. J. Anderson, *Department Of Energy, Office of civilian Radioactive Waste Management*, CAL-WIS-TH-000008 REV 00, 1-43, (1999)
- [154] L. Depradeux, Thèse de Doctorat, Insa de Lyon, (2004)
- [155] Evaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1^{ère} Edition, (2008)
- [156] M Priel, *Techniques de l'Ingénieur*, R285, 1-14
- [157] ANSYS FLUENT, *Theory Guide*, Release 14.5, (2012)
- [158] M. Longeon, Diplôme de Recherche Technologique, (2011)
- [159] PCM Products, *PlusICE Phase Change Materials*
- [160] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13, 318-345, (2009)
- [161] J. Rugh, A. Pesaran, K. Smith. Electric Vehicule Battery Thermal Issues and Thermal Management Techniques, *SAE Alternative Refrigerant and System Efficiency Symposium*, (2011)

ANNEXE I. DISCRÉTISATION DES MODÈLES THERMIQUES (CHAPITRE II)

I. Modèle cylindrique pseudo-2D (méthode des volumes finis)

Afin de décrire le comportement thermique de l'accumulateur, la température est calculée à partir de l'équation de la chaleur qui est résolue dans chacune des mailles de discrétisation. La Figure AN. I. 1 présente la façon dont est discrétisée la géométrie dans le modèle pseudo-2D :

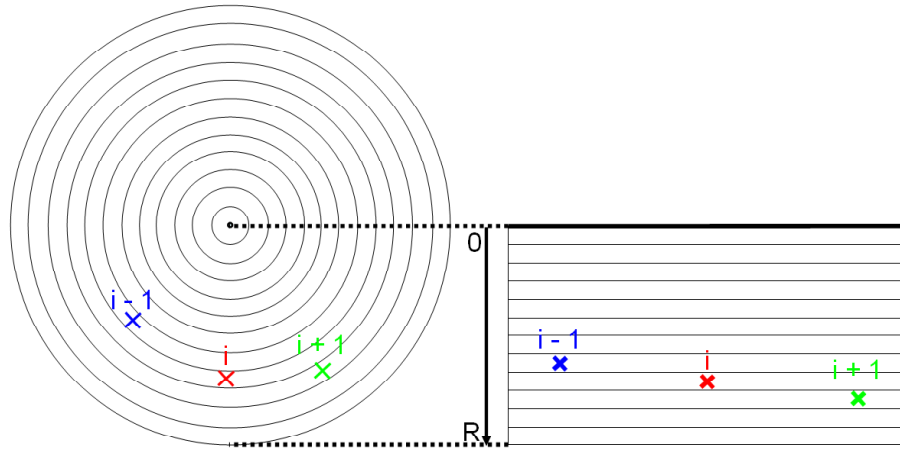


Figure AN. I. 1 : Discrétisation du modèle cylindrique 1D

Dans la maille i , l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho \cdot c_p \cdot V_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = P_{e,i} - P_{s,i} + q \cdot V_i \quad \text{AN I. 1}$$

Avec :

- ρ : la masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- c_p : la capacité thermique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- V_i : le volume de la maille i (m^3)
- T : la température (K)
- $P_{e,i}$: la puissance entrante dans la maille i (W)
- $P_{s,i}$: la puissance sortante de la maille i (W)
- q : la puissance volumique générée ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$)
- i : l'indice décrivant la maille considérée ($i \in [1, n]$, i et n sont des entiers naturels)

La puissance entrant dans la maille i est calculée à partir de la définition de la résistance thermique de conduction de la maille i à l'instant m :

$$R_{th,i} \cdot P_{e,i} = \Delta T \quad \text{AN I. 2}$$

$$P_{e,i} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot L_{accu}}{\ln\left(\frac{r_{i-1}}{r_i}\right)} \cdot (T_i^{m-1} - T_{i-1}^{m-1}) \quad \text{AN I. 3}$$

Dans l'équation AN I. 3, m est l'indice du pas de temps ($m \in [1, n_{iter}]$). De même, la puissance radiale sortante de la maille i s'écrit :

$$P_{s, radiale, i} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot L_{accu}}{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)} \cdot (T_i^{m-1} - T_{i+1}^{m-1}) \quad \text{AN I. 4}$$

La condition limite de convection aux extrémités de l'accumulateur est traduite sous la forme d'un puits de chaleur dans la maille considérée, qui, ajoutée à la puissance sortante radiale forme la puissance sortante totale de la maille, notée $P_{s, i}$:

$$P_{s, axiale, i} = 2 \cdot h \cdot \pi \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2) \cdot (T_i^{m-1} - T_{amb}) \quad \text{AN I. 5}$$

Le volume de la maille i se calcule de la façon suivante :

$$V_i = \pi \cdot L_{accu} \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2) \quad \text{AN I. 6}$$

Dans l'équation AN I. 1, le terme de gauche peut être discrétisé en fonction du temps selon un schéma explicite, et en fonction de l'espace :

$$\rho \cdot c_p \cdot V_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \cdot c_p \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2) \cdot \pi \cdot L_{accu} \cdot \frac{T_i^m - T_i^{m-1}}{\Delta t} \quad \text{AN I. 7}$$

Finalement, l'équation AN I. 7 peut être réécrite sous une forme discrétisée en temps (en faisant apparaître le pas de temps Δt) et en espace :

$$T_i^m = \left[1 + \frac{2 \cdot \lambda \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2)} \cdot \left(\frac{1}{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)} - \frac{1}{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)} - \frac{h}{\lambda \cdot L_{accu}} \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2) \right) \right] \cdot T_i^{m-1} \\ + \frac{2 \cdot \lambda \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2)} \cdot \left[\frac{T_{i+1}^{m-1}}{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)} - \frac{T_{i-1}^{m-1}}{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)} + \frac{h}{\lambda \cdot L_{accu}} \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2) \cdot T_{amb} \right] + \frac{q}{2 \cdot \lambda} \cdot (r_i^2 - r_{i-1}^2) \quad \text{AN I. 8}$$

La condition limite de symétrie est traduite au cœur, c'est-à-dire dans la maille 1 de l'accumulateur par l'équation AN I. 9 :

$$P_{e,1} = 0 \quad \text{AN I. 9}$$

Sur la surface externe, la loi de refroidissement de Newton est calculée dans la maille n :

$$P_{s,n} = 2 \cdot h \cdot \pi \cdot (r_n^2 - r_{n-1}^2) \cdot (T_n^{m-1} - T_{amb}) + 2 \cdot \pi \cdot r_n \cdot L_{accu} \cdot (T_n^{m-1} - T_{amb}) \cdot h \quad \text{AN I. 10}$$

Dans le terme source de ce modèle, la puissance volumique est générée par l'effet Joule et par la chaleur de réaction, comme cela a été discuté dans le paragraphe Chapitre II.II.1.3. . Ce modèle permet alors de simuler le comportement d'un accumulateur cylindrique LFP/Graphite.

II. Modèle cylindrique 2D (méthode des différences finies)

Pour le modèle cylindrique à deux dimensions, la méthode des différences finies a été choisie pour discrétiser le problème. Le problème est maintenant divisé selon l'axe vertical également (voir Figure II.9b)). Cette méthode consiste à discrétiser l'équation de la chaleur bidimensionnelle :

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q \quad \text{AN I. 11}$$

A deux dimensions le laplacien dans le second membre de l'équation AN I. 11 peut s'écrire :

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla T) = \frac{\lambda_r}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda_r \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \lambda_z \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{AN I. 12}$$

En utilisant un schéma implicite, cette fois-ci, la température dans la maille (i, j) (i est l'indice dans la direction radiale et j celui désignant la direction axiale, et les deux varient entre 1 et $n+1$), il est possible de discrétiser l'équation de la chaleur en temps (avec un pas de temps Δt) et en espace (avec un pas Δr selon le rayon, et Δz selon l'axe). Ainsi, la température peut être calculée de façon itérative selon l'équation AN I. 13 :

$$T_{ij}^m = g_{ij} + \left(\frac{a_r}{d} \right) \cdot \left(\left(1 + \frac{\Delta r}{2 \cdot r_i} \right) \cdot T_{i+1,j}^{m+1} + \left(1 - \frac{\Delta r}{2 \cdot r_i} \right) \cdot T_{i-1,j}^{m+1} \right) + \left(\frac{a_z}{d} \right) \cdot (T_{ij+1}^{m+1} + T_{ij-1}^{m+1}) + \frac{b_{ij}}{d} \quad \text{AN I. 13}$$

Dans laquelle :

$$\begin{aligned} a_r &= \frac{\lambda_r}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \\ a_z &= \frac{\lambda_z}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \\ b_{ij} &= (P_{J_{ij}} + P_{\text{réaction}_{ij}}) \cdot \frac{\Delta t}{\rho \cdot c_p} \\ d &= 1 + 2 \cdot (a_r + a_z) \\ g_{ij} &= \frac{T_{ij}^{m-1}}{d} \end{aligned} \quad \text{AN I. 14}$$

En raison du caractère bidimensionnel du modèle, il y a en tout huit équations pour décrire les conditions aux limites. Il y a quatre conditions aux limites pour les extrémités de chaque direction (r , et z) :

$$\begin{aligned} T_{1,1}^m &= \frac{\left(\frac{\log\left(\frac{\Delta r}{\varepsilon}\right)}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_r \cdot \Delta z} \cdot T_{2,1}^{m+1} + \frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} \cdot T_{1,2}^{m+1} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \cdot T_{amb} \right)}{\left(\frac{\log\left(\frac{\Delta r}{\varepsilon}\right)}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_r \cdot \Delta z} + \frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \right)} \\ T_{1,n+1}^m &= \frac{\left(\frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} \cdot T_{1,n}^{m+1} + \frac{\log\left(\frac{\Delta r}{\varepsilon}\right)}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_r \cdot \Delta z} \cdot T_{2,n+1}^{m+1} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \cdot T_{amb} \right)}{\left(\frac{\log\left(\frac{\Delta r}{\varepsilon}\right)}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_r \cdot \Delta z} + \frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \right)} \\ T_{n+1,1}^m &= \frac{\left(\frac{\lambda_r \cdot 2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z}{\Delta r} \cdot T_{n,1}^{m+1} + \frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} \cdot T_{n+1,1}^{m+1} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \cdot T_{amb} \right)}{\left(\frac{\lambda_r \cdot 2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z}{\Delta r} + \frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \right)} \\ T_{n+1,n+1}^m &= \frac{\left(\frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} \cdot T_{n+1,n}^{m+1} + \frac{\lambda_r \cdot 2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z}{\Delta r} \cdot T_{n+1,n+1}^{m+1} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \cdot T_{amb} \right)}{\left(\frac{\lambda_z \cdot \pi \cdot \Delta r^2}{\Delta z} + \frac{\lambda_r \cdot 2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z}{\Delta r} + h \cdot (2 \cdot \pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z + \pi \cdot \Delta r^2) \right)} \end{aligned} \quad \text{AN I. 15}$$

Dans le calcul de $T_{1,1}$ et $T_{1,n+1}$, le paramètre ε apparaît. Il s'agit d'une constante qui vaut 10^{-9} et qui permet d'approcher la valeur 0 sur l'axe du cylindre. Ces quatre équations permettent de tenir compte de la symétrie

liée à l'axe au centre des extrémités de l'accumulateur, de l'échange thermique avec l'extérieur sur les extrémités du cylindre, et sur les bords de sa surface latérale. Quatre autres équations vont permettre de décrire la symétrie sur l'axe du cylindre entre les deux extrémités, et l'échange thermique sur toute la surface extérieure du cylindre, mis à part les centres et les bords de ses deux extrémités. Les conditions aux limites de convection sur les extrémités de l'accumulateur sont décrites par les équations AN I. 16, dans lesquelles i varie entre 2 et n :

$$T_{i,1}^m = \frac{\left(T_{i,2}^{m+1} + \frac{h \cdot \Delta z}{\lambda_z} \cdot T_{amb} \right)}{\left(1 + \frac{h \cdot \Delta z}{\lambda_z} \right)}$$

$$T_{i,n+1}^m = \frac{\left(T_{i,n}^{m+1} + \frac{h \cdot \Delta z}{\lambda_z} \cdot T_{amb} \right)}{\left(1 + \frac{h \cdot \Delta z}{\lambda_z} \right)}$$

AN I. 16

Le long de l'axe du cylindre, la coordonnée radiale tend vers zéro. Or par définition de la dérivée d'une fonction en zéro, il est possible d'approcher la dite fonction par sa dérivée lorsque la variable dont elle dépend tend vers zéro. Ainsi :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r}$$

AN I. 17

L'équation AN I. 18, permet d'estimer la température sur l'axe du cylindre :

$$T_{1,j}^m = \frac{T_{1,j}^{m+1}}{(1 + 4 \cdot a_r + 2 \cdot a_z)} + \left(\frac{4 \cdot a_r}{(1 + 4 \cdot a_r + 2 \cdot a_z)} \right) \cdot T_{2,j}^{m+1}$$

$$+ \left(\frac{a_z}{(1 + 4 \cdot a_r + 2 \cdot a_z)} \right) \cdot (T_{1,j-1}^{m+1} + T_{1,j+1}^{m+1}) + \frac{b_{1,j}}{(1 + 4 \cdot a_r + 2 \cdot a_z)}$$

AN I. 18

Enfin, l'échange thermique sur la paroi latérale de l'accumulateur est traduit par l'équation AN I. 19 :

$$T_{n+1,j}^m = \frac{\left(T_{n,j}^{m+1} + \frac{h \cdot \Delta r}{\lambda_r} \cdot T_{amb} \right)}{\left(1 + \frac{h \cdot \Delta r}{\lambda_r} \right)}$$

AN I. 19

Ce modèle permet donc d'estimer le champ de température dans l'accumulateur.

III. Modèle prismatique 1D (méthode des volumes finis)

Le modèle 1D prismatique est développé d'une façon très similaire au modèle pseudo-2D cylindrique. La discrétisation temporelle est explicite.

La discrétisation spatiale est réalisée dans l'épaisseur de l'accumulateur (direction x), c'est-à-dire dans la direction où les gradients de températures sont supposés être les plus importants Figure AN. I. 2:

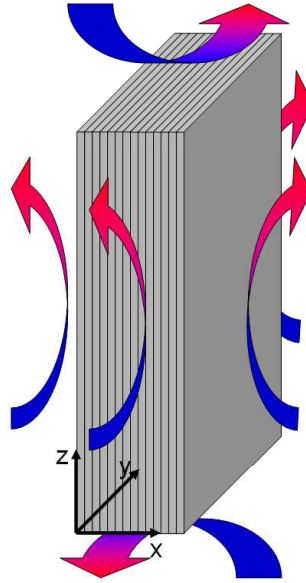


Figure AN. I. 2 : Schéma de discrétisation du modèle 1D prismatique

Le bilan thermique établi dans une maille est identique à celui décrit par l'équation AN I. 1. La principale différence entre le modèle prismatique et le modèle cylindrique réside dans la définition des résistances thermiques intervenant les équations AN I. 20 et AN I. 21 :

$$P_{e,i} = \left(\frac{\Delta x}{\lambda \cdot A_{\perp \text{ flux}}} \right)^{-1} \cdot (T_{i-1}^m - T_i^m) \quad \text{AN I. 20}$$

$$P_s = \left(\frac{\Delta x}{\lambda \cdot A_{\perp \text{ au flux}}} \right)^{-1} \cdot (T_i^m - T_{i+1}^m) \quad \text{AN I. 21}$$

Tout comme pour le modèle cylindrique, la convection sur les faces latérales est prise en compte comme un puits de chaleur dans chaque maille équation AN I. 22 :

$$P_{\text{convection latérale}} = \left(\frac{1}{h \cdot A_{\text{latérale}}} \right)^{-1} \cdot (T_i^m - T_{\text{amb}}) \quad \text{AN I. 22}$$

Enfin, l'échange thermique sur les faces orthogonales à la direction x est décrit par l'équation AN I. 23 :

$$P_{\text{convection CL}} = \left(\frac{1}{h \cdot A_{\perp \text{ au flux}}} \right)^{-1} \cdot (T_i^m - T_{\text{amb}}), \quad i = 1 \text{ ou } i = n \quad \text{AN I. 23}$$

L'ensemble des équations de la partie III. permet de modéliser le comportement thermique monodimensionnel d'un accumulateur prismatique.

ANNEXE II. SENSIBILITÉ DU MODÈLE CYLINDRIQUE, ET COMPARAISON ENTRE LE MODÈLE PSEUDO-2D ET LE MODÈLE 2D (CHAPITRE II)

I. Sensibilité du modèle cylindrique

De façon à obtenir un modèle fiable tout en gardant un temps de calcul raisonnable, différentes discrétisations spatiales ont été comparées afin d'estimer la sensibilité du modèle. Ainsi, le nombre de maille a été augmenté, et le pas de temps réduit jusqu'à ce que la température calculée en soit indépendante. Le paramétrage des conditions d'entrée du modèle est fourni dans le Tableau AN. II. 1 :

Sollicitation	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)		Masse volumique (kg.m^{-3})	Capacité calorifique massique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Résistance interne ($\text{m}\Omega$)	Température initiale (°C)	Température ambiante (°C)	Coefficient d'échange thermique ($\text{W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$)
	radiale	axiale						
1C	0,39	25,00*	2047	1075	30	20	20	5
3C		∞ **						

* Conductivité thermique axiale utilisée dans les simulations réalisées avec les modèles 2D

** Conductivité thermique axiale utilisée dans les simulations réalisées avec le modèle pseudo-2D

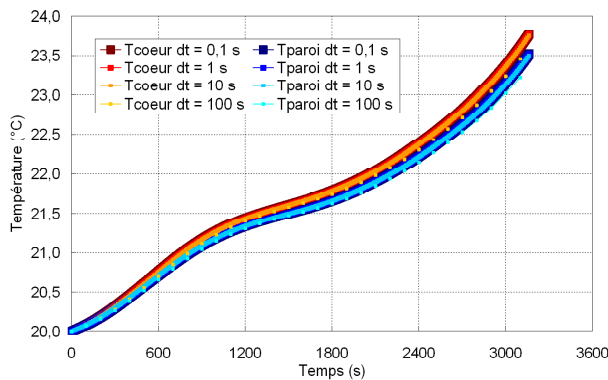
Tableau AN. II. 1 : Paramètres utilisés dans les simulations de le Chapitre II (page 67) pour les validations numériques du modèle pseudo-2D

De façon à pouvoir comparer les calculs, le paramétrage des simulations doit impérativement être identique d'un modèle à l'autre, sauf, les paramètres variables de l'étude bien-entendu.

I.1. Discrétisation temporelle

Dans un premier temps, quatre valeurs de pas de temps ont été testées. Le pas de temps le plus court vaut 0,1 s, et les trois autres pas de temps sont de 1 s, 10 s et 100 s. La comparaison de ces simulations est réalisée selon deux régimes de sollicitation, soient 1C et 3C (Figure AN. II. 1) :

a) Température à 1C



b) Température à 3C

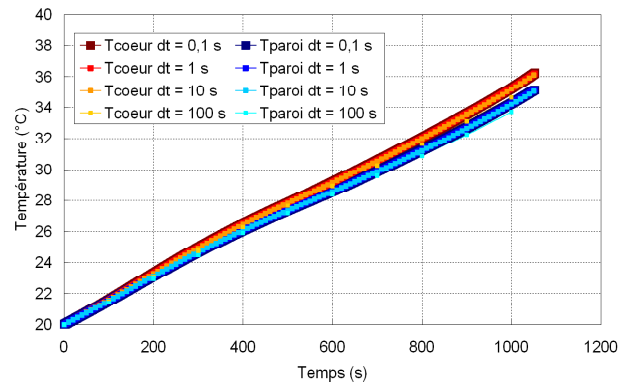


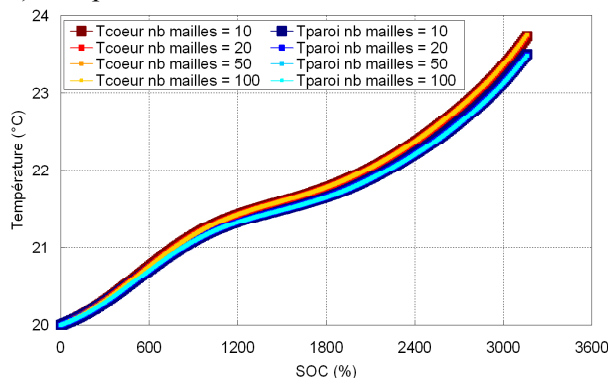
Figure AN. II. 1 : Effet du la durée du pas de temps sur la précision du calcul

Les deux graphiques de la Figure AN. II. 1 présentent tout à fait la même tendance en ce qui concerne l'effet du pas de temps sur la précision des calculs. Il est possible de constater qu'un pas de temps inférieur ou égal à 10 s n'a que très peu d'effet sur les résultats de simulation, puisque les courbes à cœur et en paroi correspondant aux pas de temps de 0,1 s, 1 s et 10 s sont presque parfaitement superposées. En revanche, le calcul réalisé avec un pas de temps de 100 s montre une très nette perte de précision, car les points à cœur et en paroi sous-estiment les résultats fournis par les trois autres simulations, qu'il s'agisse de la Figure AN. II. 1a), ou de la Figure AN. II. 1b). A 1C, l'écart maximal entre le cas de référence (pas de temps de 0,1 s) et les simulations réalisées avec un pas de temps de 100 s est de 0,15°C, et à 3C de 0,58°C. Ces écarts sont importants et invalident l'utilisation d'un pas de temps de 100 s. En revanche, avec un pas de temps de 10 s, l'écart maximal aux simulations de références est de 0,06°C, ce qui est tout à fait correct compte-tenu de la précision des thermocouples utilisés expérimentalement, et de l'utilisation d'une résistance constante dans le modèle.

1.2. Discretisation spatiale

Dans un second temps, il est nécessaire de quantifier l'effet du nombre de mailles sur les résultats des simulations. Pour cela, quatre valeurs pour le nombre de mailles ont été testées: 10, 20, 50 et 100 mailles discrétisent le problème (Figure AN. II. 2) :

a) Température à 1C



b) Température à 3C

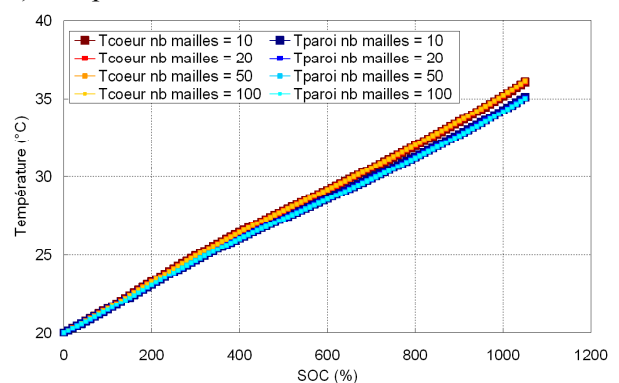


Figure AN. II. 2 : Effet du la durée du nombre de mailles sur la précision du calcul

Pour les graphiques de la Figure AN. II. 2, le nombre de mailles de référence est 100. L'écart de température maximum engendré par l'utilisation d'un modèle cylindrique divisé radialement en 20 sections est de 0,01°C

à 1C et 0,05°C à 3C. Là encore, la précision est correcte comparativement aux résultats expérimentaux, en raison de la précision des thermocouples utilisés.

II. Comparaison entre la modélisation pseudo-2D et 2D

Dans le but d'affiner la modélisation, le modèle pseudo-2D a été étendu à deux dimensions. Cela permet entre autres de tenir compte de l'anisotropie de la conductivité thermique dans l'accumulateur. La chaleur échangée par les extrémités de l'accumulateur avec l'environnement, dans la modélisation pseudo-2D, revient à considérer la conductivité thermique axiale infinie par rapport à la conductivité thermique radiale, ce qui est une hypothèse raisonnable puisque la valeur du rapport des deux conductivités estimées est très grande (voir paragraphe Chapitre II.II.1.4.). Cependant, pour un résultat plus pertinent, il convient de préférer un modèle bidimensionnel avec la conductivité axiale qui a été estimée, et qui est fournie dans le 67. Les températures simulées par les modèles pseudo-2D et 2D, en décharges galvanostatiques à 1C et à 3C sont comparées sur les graphiques de la Figure AN. II. 3 :

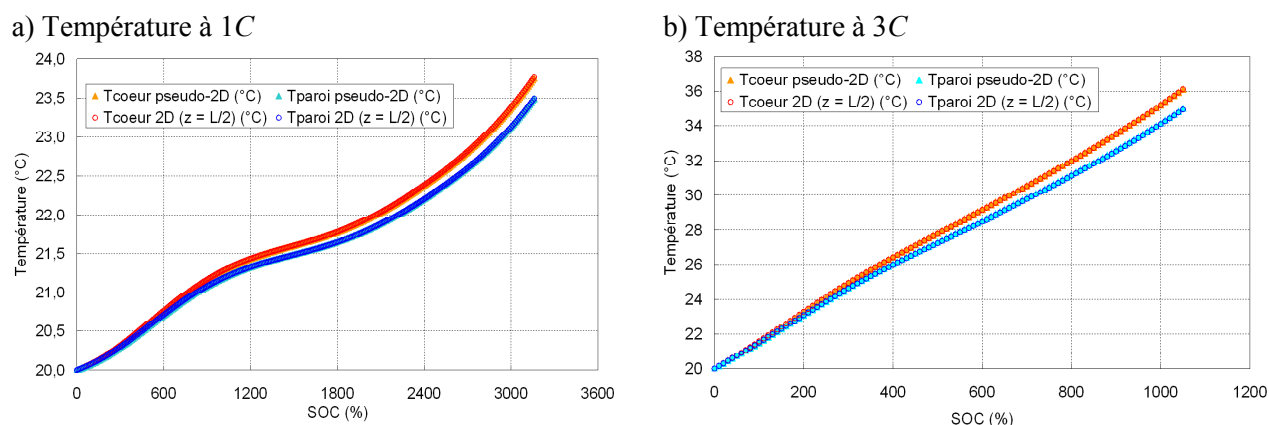
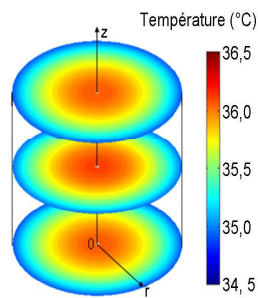


Figure AN. II. 3 : Comparaison des résultats obtenus par le modèle pseudo-2D et le modèle 2D

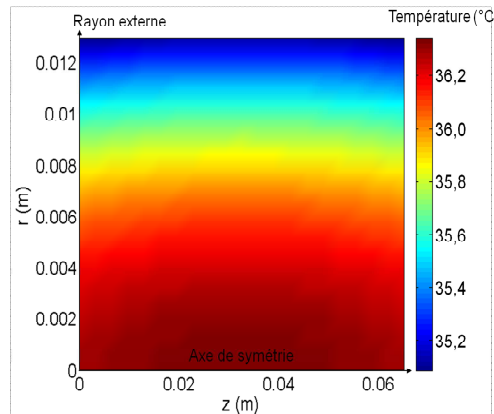
Le graphique de la Figure AN. II. 3a), tout comme le graphique de la Figure AN. II. 3b) ne présentent qu'un très faible écart entre les courbes de température simulées avec le modèle pseudo-2D et 2D. Il vaut 0,02°C au maximum à 1C et 0,07°C à 3C. Cet écart provient de l'ajout de la discrétisation axiale et de la prise en compte de la conductivité thermique estimée dans le calcul. De façon à obtenir des résultats les plus proches possibles, les températures calculées dans le modèle 2D ont été relevées à mi-hauteur de l'accumulateur. L'écart de température peut être produit par le gradient de température axiale en deux dimensions qui n'existe pas dans le modèle pseudo-2D.

Enfin, des visualisations du champ de température (2D) calculé dans l'accumulateur en fin de décharge sont proposées sur la Figure AN. II. 4 :

a) Champ de température milieu et aux deux extrémités



b) Champ de température dans un plan de coupe de l'élément



c) Isothermes dans l'accumulateur dans un plan de coupe de l'élément

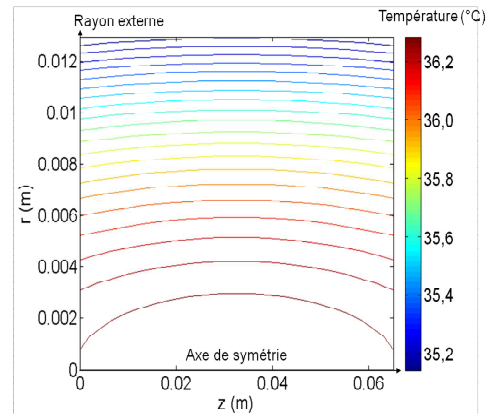


Figure AN. II. 4 : Visualisations du champ de température calculées avec le modèle 2D en fin de décharge à 3C

Les visualisations proposées sur la Figure AN. II. 4 illustrent le champ de température dans l'accumulateur en fin de sollicitation à 3C. La Figure AN. II. 4a) montre une visualisation représentative de l'élément. La Figure AN. II. 4b) et la Figure AN. II. 4c) permettent quant à elles de constater l'effet de l'anisotropie, dans un plan de coupe de l'élément. En effet, sur la Figure AN. II. 4b), le dégradé des couleurs est plus marqué dans la direction radiale (direction r) que dans la direction axiale (direction z), ce qui montre que le gradient de température est plus important. Les isothermes de la Figure AN. II. 4c) confirment cette tendance en raison de leur forme parabolique. Dans le cas du modèle pseudo-2D, l'hypothèse de conduction thermique axiale infinie aurait remplacé les paraboles de la Figure AN. II. 4c) par des droites horizontales.

ANNEXE III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SOLUTION (CHAPITRE III)

Valøen *et al.* [104] ont étudié un sel LiPF_6 dans un mélange de PC (10%), EC (27%) et DMC (63%) pour lequel ils ont mesuré la conductivité ionique, extrait le coefficient de diffusion de Li^+ dans le solvant, et calculé un coefficient intervenant dans la conductivité diffusionnelle. A partir de ces données ils proposent des corrélations pour chacun de ces trois paramètres en fonction de la température et de la concentration en Li^+ . Bien que le solvant puisse varier d'un accumulateur à l'autre, ces corrélations sont largement utilisées dans la littérature [97], [99], [108], [112].

I. Coefficient de diffusion

La relation qu'ils ont établie pour le coefficient de diffusion dans la solution est la suivante:

$$\begin{aligned}\log(D_2(c_2, T)) &= D_{\text{corr},0}(T) + D_{\text{corr},1}(T) \cdot c_2 + D_{\text{corr},2}(T) \cdot c_2^2 \\ D_{\text{corr},i} &= D_{\text{corr},i0} + \frac{D_{\text{corr},i1}}{T - T_g(c_2)} + \frac{D_{\text{corr},i2}}{(T - T_g(c_2))^2} \\ T_g(c_2) &= T_{g0} + c_2 T_{g1}\end{aligned}\quad \text{AN. III. 1}$$

Les coefficients intervenants dans la corrélation AN. III. 1 sont fournis dans le Tableau AN. III. 1 :

Coefficient	Valeur
$D_{\text{corr},00}$	-4,43
$D_{\text{corr},01}$	-54,00
$D_{\text{corr},10}$	-0,22
$D_{\text{corr},11}$	0,00
T_{g0}	229,00
T_{g1}	5,00

Tableau AN. III. 1: Valeurs des coefficients pour la corrélation du coefficient de diffusion dans la phase liquide [104]

II. Conductivité ionique

De même, concernant la conductivité ionique dans la phase liquide :

$$\sqrt{\frac{\kappa_2(c_2, T)}{c_2}} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^k \kappa_{ij} c_2^i T^j \quad \text{AN. III. 2}$$

Les valeurs des coefficients $\kappa_{i,j}$ sont regroupées dans le Tableau AN. III. 2 :

$\kappa_{i,j}$	$j = 0$	$j = 1$	$j = 2$
$i = 0$	-10,500	0,0740	$-6,96 \cdot 10^{-5}$
$i = 1$	0,668	-0,0178	$-2,80 \cdot 10^{-5}$
$i = 2$	0,494	$-8,8600 \cdot 10^{-4}$	0,00

Tableau AN. III. 2 : Valeurs des coefficients pour la corrélation de la conductivité ionique dans la phase liquide [104]

III. Modèle pour la conductivité diffusionnelle

Et enfin, voici le modèle mathématique que les auteurs proposent pour la conductivité diffusionnelle :

$$\phi_{\text{diff}} = \frac{\kappa_2}{L_i} \cdot \kappa_D \cdot \frac{\nabla c_2}{c_2}$$

$$\kappa_D = \frac{2RT}{F} \left[1 + \frac{\partial \ln(f)}{\partial \ln(c_2)} \right] (1 - t_+) = \frac{2RT}{F} \xi(c_2, T)$$

$$\xi(c_2, T) = \sum_{i=0}^n \zeta_i(T) c_2^{i/2}$$

$$\zeta_i(T) = \zeta_{i0} \left[1 + \zeta_{i1} (T - T_{\text{exp}}) \right]$$

$$T_{\text{exp}} = 294 \text{ K}$$

AN. III. 3

Les mesures expérimentales ont été effectuées à 294 K.

Le Tableau AN. III. 3 regroupe les valeurs des coefficients ν_{ij} de la fonction $\xi(c, T)$:

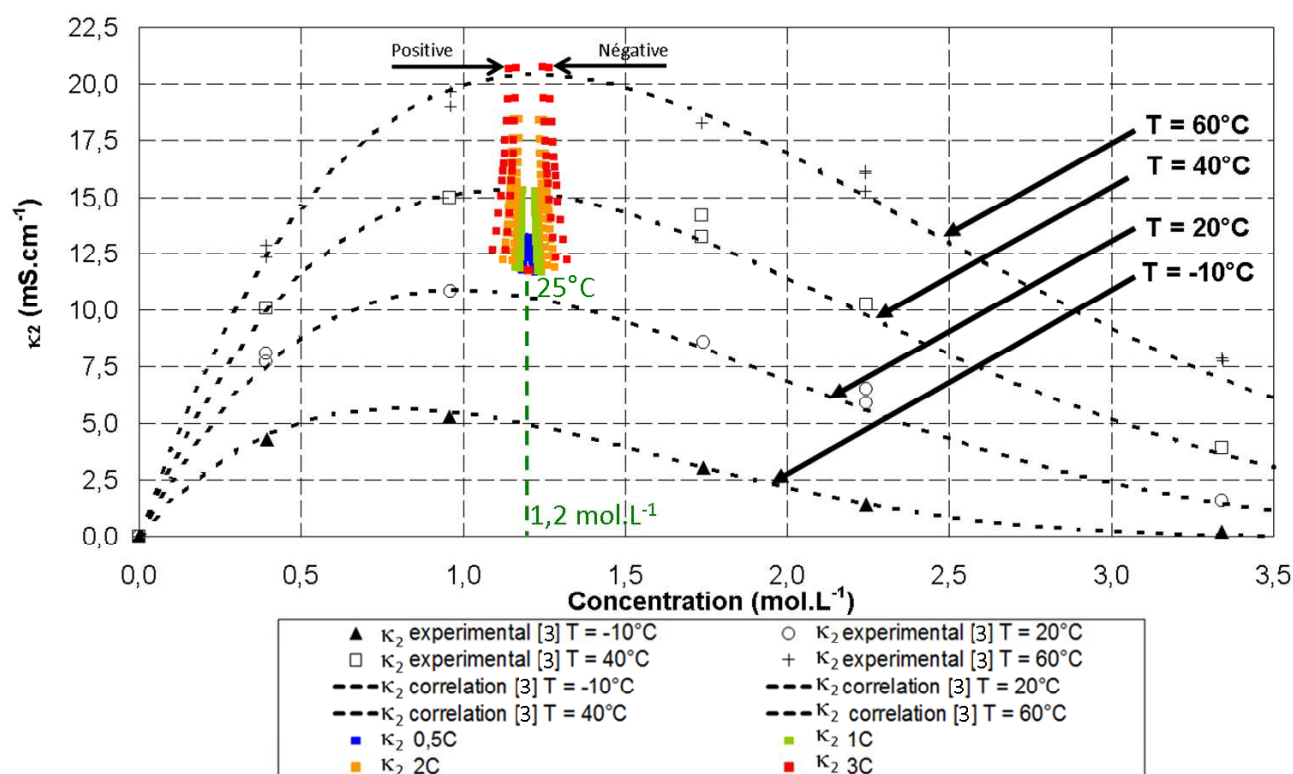
Coefficient	Valeur
ν_{00}	0,601
ν_{01}	0,000
ν_{10}	-0,240
ν_{11}	0,000
ν_{20}	0,000
ν_{21}	0,000
ν_{30}	0,982
ν_{31}	-0,0052

Tableau AN. III. 3: Valeurs des coefficients de la fonction $\xi(c, T)$ [104]

Les valeurs des coefficients utilisés dans le modèle par le biais de ces corrélations sont comparées aux données de [104].

IV. Validation de la corrélation décrivant la conductivité ionique en fonction de la température et de la concentration

La conductivité ionique, implémentée dans le modèle thermo-électrochimique pour les quatre décharges galvanostatiques de la partie Chapitre III.II. , est comparée aux valeurs expérimentales mesurées par Valøen et Reimers [104].



Initialement, le calcul commence avec une concentration de 1200 mol.m^{-3} et une température initiale de 25°C (Figure AN. III. 1). Par ailleurs, la Figure AN. III. 1 montre que la valeur de la conductivité ionique se déplace vers la gauche dans l'électrode positive, et vers la droite dans l'électrode négative. En effet, côté négatif, des cations Li^+ sont transférés de la matrice solide en décharge vers la solution, tandis qu'ils s'insèrent dans le matériau de l'électrode positive, ce qui crée ces variations de la conductivité ionique avec la concentration dans un premier temps. Une fois la réaction électrochimique activée la température devient le paramètre le plus influent sur la conductivité ionique (déplacement des points vers le haut en fonction du temps). Cependant la diminution de l'amplitude de la concentration dans chaque électrode ramène légèrement la valeur de la conductivité ionique vers sa valeur initiale.

V. Validation de la corrélation décrivant le coefficient de diffusion des cations dans l'électrolyte en fonction de la température et de la concentration

Le coefficient de diffusion utilisé dans le modèle thermo-électrochimique pour les décharges galvanostatiques à $0,5\text{C}$, à 1C , à 2C , à 3C est comparé aux valeurs expérimentales mesurées par Valøen et Reimers [104].

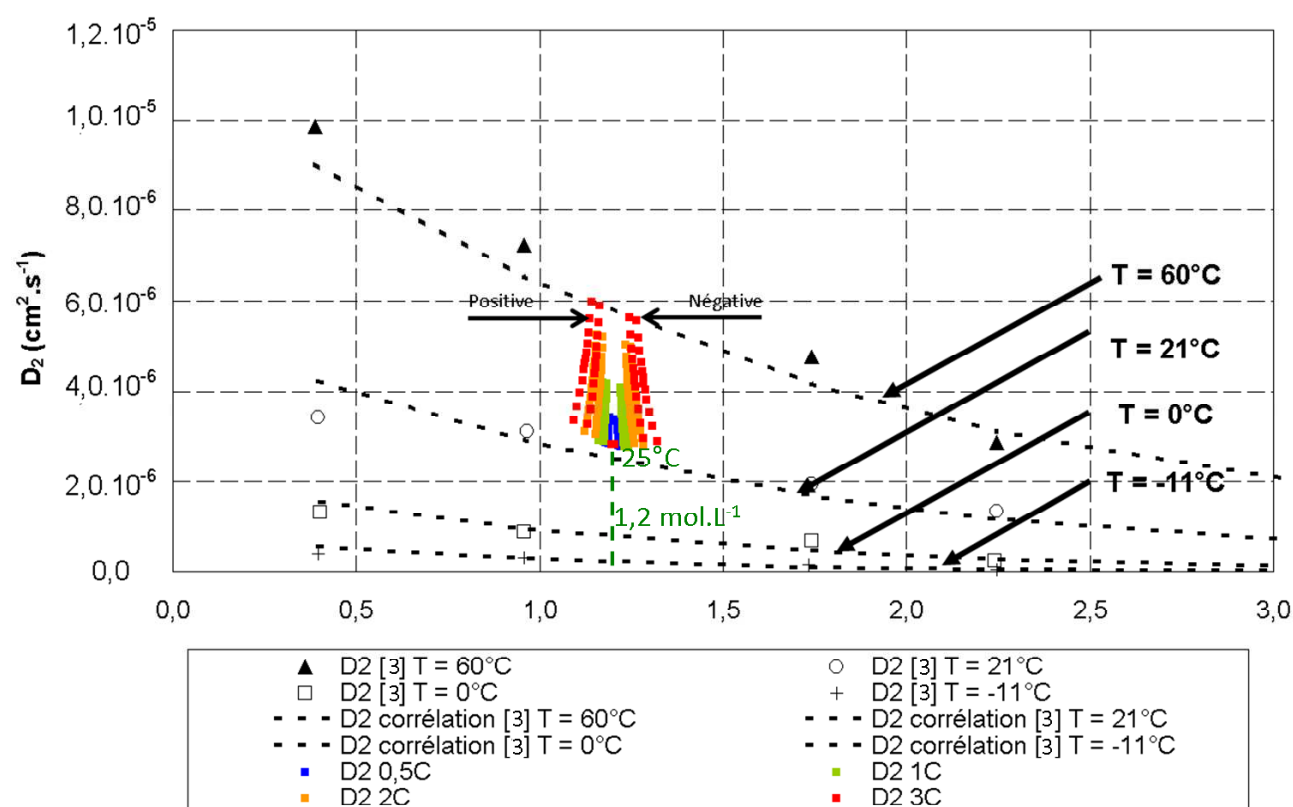


Figure AN. III. 2 : Validation de la corrélation utilisée dans le modèle thermo-électrochimique pour le coefficient de diffusion

Les remarques qui peuvent être faites au sujet du graphique de la Figure AN. III. 2, sont similaires à celles dites au sujet de la Figure AN. III. 1. Le coefficient de diffusion initial est bien retrouvé pour la concentration et la température initiales. L'écartement de cette valeur avec la concentration à la même origine que celle donnée pour la conductivité ionique. De même, lorsque la température devient le facteur le plus influent sur la solution, la valeur du coefficient de diffusion se rapproche des données expérimentales à 60°C .

VI. Validation de la corrélation la fonction ξ intervenant dans la conductivité diffusionnelle

La conductivité diffusionnelle, qui sert à tenir compte de la variation de la concentration pour le calcul du potentiel en solution a également été validée dans le modèle. Le même type de graphique que précédemment est présenté sur la Figure AN. III. 3 :

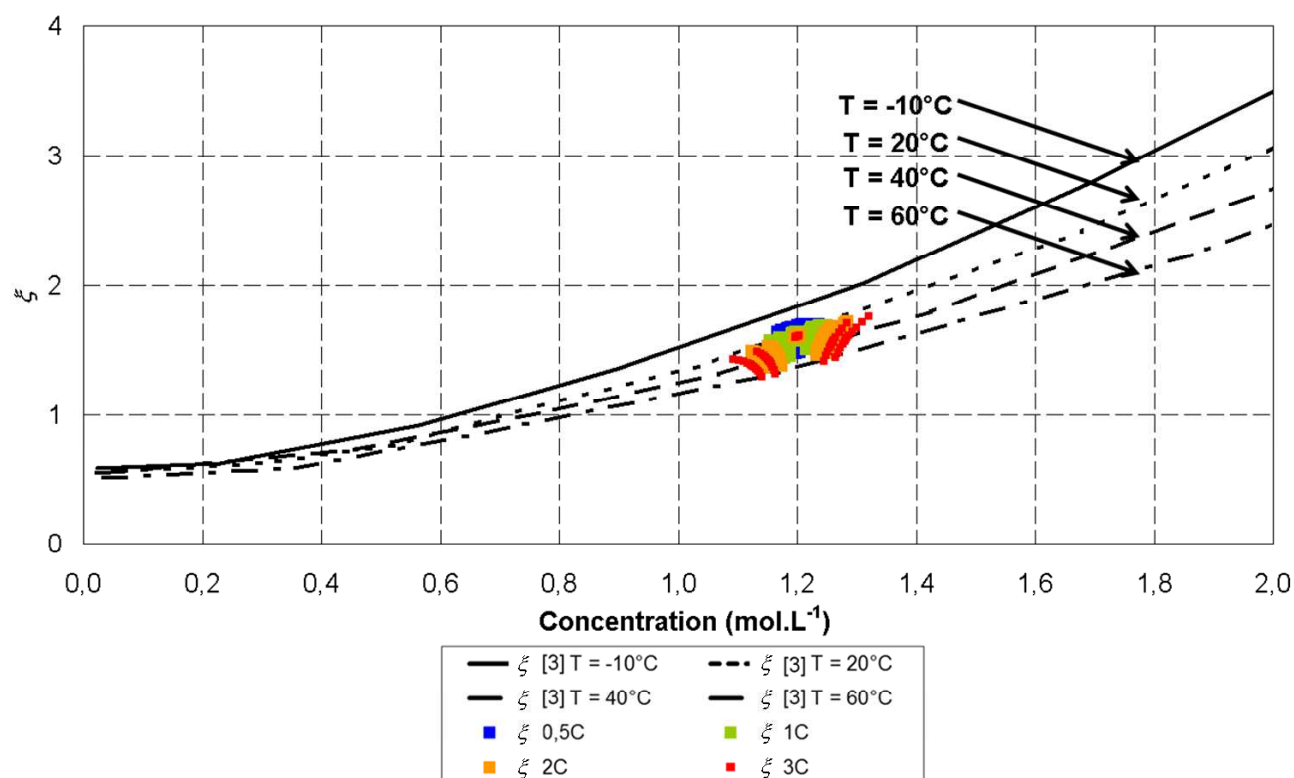


Figure AN. III. 3 : Validation de la fonction ξ utilisée dans le modèle thermo-électrochimique pour le coefficient intervenant dans la conductivité diffusionnelle

La précision avec laquelle les données expérimentales ont été relevées (Figure AN. III. 3) dans l'article de [104], est moins bonne que pour les deux graphiques précédents (Figure AN. III. 1, Figure AN. III. 2) en raison de la proximité des courbes pour les concentrations faibles. Le placement des valeurs du modèle peut donc être légèrement altéré. Cependant, ces points se comportent de la même façon que pour les graphiques de la Figure AN. III. 1 et de Figure AN. III. 2, mis à part que ξ diminue lorsque la température augmente.

ANNEXE IV. PRISE EN COMPTE LA POROSITÉ ET DE LA TORTUOSITÉ DES MATÉRIAUX SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES (CHAPITRE III)

Une correction est appliquée aux propriétés physico-chimiques dans le modèle. Les propriétés en question sont la conductivité électrique dans les matériaux actifs des électrodes, la conductivité ionique, et le coefficient de diffusion du sel de lithium dans l'électrolyte. Ces trois paramètres sont corrigés comme suit pour le domaine i considéré:

$$\sigma_i^{eff} = \sigma_i \varepsilon_{1,i}^{p_i} \quad \text{AN. IV. 1}$$

$$\kappa^{eff} = \kappa \varepsilon_{2,i}^{p_i} \quad \text{AN. IV. 2}$$

$$D_{i,2}^{eff} = D_{i,2} \varepsilon_{i,2}^{p_i} \quad \text{AN. IV. 3}$$

Ces corrections permettent de prendre en compte l'effet de la porosité et de la tortuosité dans les matériaux actifs des électrodes et dans le séparateur. Ce type de correction est présent dans l'ensemble des articles de la littérature sur la modélisation électrochimique depuis celui de Doyle *et al.* [65] qui date de 1993.

ANNEXE V. VARIATION DES CONSTANTES DE VITESSE ET DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LES MATÉRIAUX ACTIFS (CHAPITRE III)

Pour prendre en compte l'effet de la température sur les propriétés physico-chimiques des matériaux actifs, des lois d'Arrhenius sont utilisées pour décrire les constantes de vitesse de réaction et les coefficients de diffusion des cations Li^+ . Ces relations sont fournies ci-dessous (équations AN. IV. 1, AN. IV. 2, et Tableau AN. V. 1):

$$k_i = k_{0,i} \cdot e^{\left(\frac{Ea_{k_i}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad \text{AN. V. 1}$$

$$D_{1,i} = D_{10,i} \cdot e^{\left(\frac{Ea_{D1,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad \text{AN. V. 2}$$

Température de référence	
T_{ref}	298,15 K
Constantes de vitesses de réactions	
$k_{0, neg}$	$1,76 \cdot 10^{-11} (\text{mol}^{3/2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1})$
$k_{0, pos}$	$3,63 \cdot 10^{-11} (\text{mol}^{3/2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1})$
$Ea_{k, neg}$	$20,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{k, pos}$	$32,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Coefficients de diffusion en phase solide	
$D_{10, neg}$	$3,90 \cdot 10^{-14} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$
$D_{10, pos}$	$7,51 \cdot 10^{-14} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$
$Ea_{D1, neg}$	$35,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{D1, pos}$	$31,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tableau AN. V. 1 : Données d'entrée des lois d'Arrhenius utilisées pour les constantes de vitesse de réaction et les coefficients de diffusion en phase solide

ANNEXE VI. PARAMETRES DU MODÈLE LMO P2D THERMIQUE 1D (CHAPITRE III)

L'ensemble du paramétrage du modèle LMO P2D avec l'équation de la chaleur monodimensionnelle est présenté dans cette annexe.

I. Paramètres

L'ensemble des paramètres (issus de Ye *et al.* [112]) utilisés dans le modèle P2D avec l'équation de la chaleur incluse dans la partie macroscopique sont répertoriés dans le Tableau AN. VI. 1 :

DESIGNATION	SYMBOLE	DOMAINE			
		NEGATIVE	SEPARATEUR	POSITIVE	GLOBAL
Capacité (Ah)	C				11,50
Surface apparente de l'électrode positive (m^2)	A_{pos}				0,43
Fraction volumique active	ε_{i1}	0,50		0,49	
Porosité	ε_{i2}	0,33	0,54	$3,32 \cdot 10^{-1}$	
Epaisseur des couches de matériaux (somme des deux faces pour les électrodes) (m)	e_i	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	
Rayon moyen des particules (m)	$R_{p,i}$	$12,50 \cdot 10^{-6}$		$8,50 \cdot 10^{-6}$	
Concentration initiale de Li^+ en solution ($mol \cdot m^{-3}$)	$c_{2,0}$				1200
Concentration maximale de Li^+ dans les électrodes ($mol \cdot m^{-3}$)	$c_{i,1 max}$	$26,39 \cdot 10^3$		$22,86 \cdot 10^3$	
Etat de charge initial	$\chi_{0,i}$	0,74		0,35	
Coefficients de transferts anodiques et cathodiques	$\alpha_{a,i}, \alpha_{c,i}$	0,50		0,50	
Exposant de Bruggeman	p_i	1,50	1,50	1,50	
Coefficient de diffusion dans le solide à la température de référence ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$D_{10,i}$	$3,90 \cdot 10^{-14}$		$7,51 \cdot 10^{-14}$	
Energie d'activation du coefficient de diffusion ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$Ea_{D,i}$	35,00		31,56	
Constante de vitesse de réaction ($mol^{3/2} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)	$k_{0,i}$	$1,76 \cdot 10^{-11}$		$3,63 \cdot 10^{-11}$	
Energie d'activation des constantes de vitesse ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$Ea_{k,i}$	20,00		32,69	
Conductivité électrique dans le solide ($S \cdot m^{-1}$)	σ_i	$1,00 \cdot 10^2$		3,80	
Nombre de transport	t_+				0,36
Nombre de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$)	F				$96,49 \cdot 10^3$
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	λ_i	1,04	1,00	1,48	
Masse volumique ($kg \cdot m^{-3}$)	ρ_i	$2,50 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	
Chaleur spécifique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	Cp_i	$0,7 \cdot 10^3$	$0,7 \cdot 10^3$	$0,7 \cdot 10^3$	

Tableau AN. VI. 1 : Paramètres d'entrée du modèle P2D, avec l'équation de la chaleur 1D

II. Potentiel en circuit ouvert de chaque électrode

Le potentiel en circuit ouvert de chacune des deux électrodes, mesuré face à une électrode Li/Li^+ est fourni sur la Figure AN. VI. 1 :

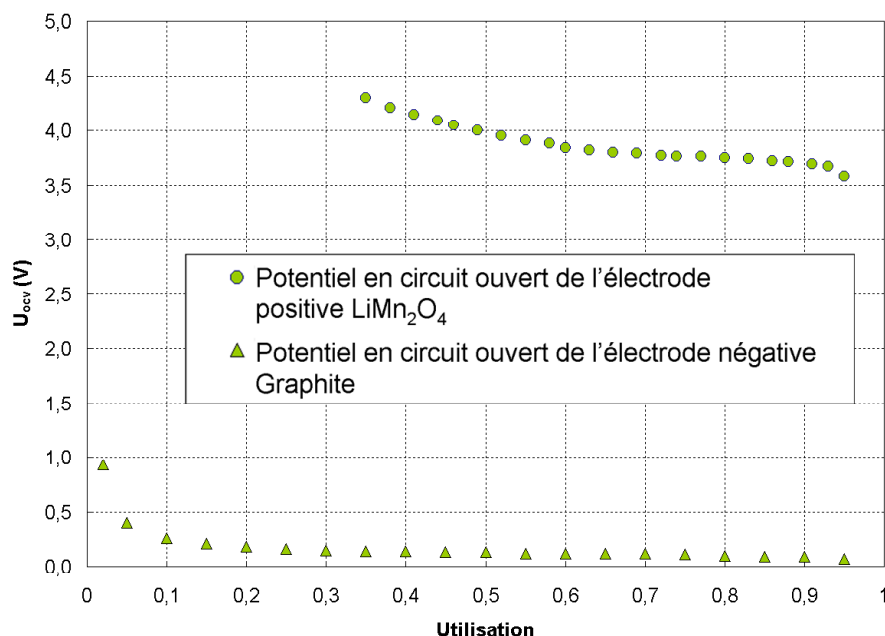


Figure AN. VI. 1 : Potentiels en circuit ouvert utilisés dans le modèle pour l'électrode positive LiMn_2O_4 [[99] et pour l'électrode négative en graphite [125]

Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive décroît de 4,3 à 3,6 V sur une gamme d'utilisation variant de 0,35 à 0,95. Les données expérimentales sont en réalité tirées de [99] pour l'électrode positive. Or Bernardi *et al.* [99] ont travaillé avec une cellule $\text{LiNiCoAlO}_2/\text{Graphite}$, communément appelée NCA. Dans le cadre de ce premier modèle qui sert d'exemple, l'erreur engendrée est faible car la gamme de potentiel en circuit ouvert est assez similaire entre les électrodes LMO et NCA. Cette erreur est conservée en première approximation. Concernant le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative, la gamme d'utilisation sur laquelle il a pu être mesuré par Arora *et al.* [125] est nettement plus importante (de 0,02 à 0,95). Une forte décroissance du potentiel est visible jusqu'à une utilisation de 0,1, puis la valeur du potentiel est relativement constante sur la fin de la courbe. Ce palier est donné pour un potentiel presque nul.

Si des valeurs des potentiels en circuit ouvert en dehors de la gamme d'utilisation doivent intervenir dans le calcul, les valeurs hors gamme sont alors extrapolées linéairement.

III. Variation d'entropie

La dérivée du potentiel en circuit ouvert permet de calculer la chaleur de réaction générée dans chacune des deux électrodes, car elle décrit la variation d'entropie générée par les phénomènes d'insertion/désinsertion. Les données utilisées dans le modèle thermo-électrochimique sont issues de la littérature, et sont tracées sur la Figure AN. VI. 2 :

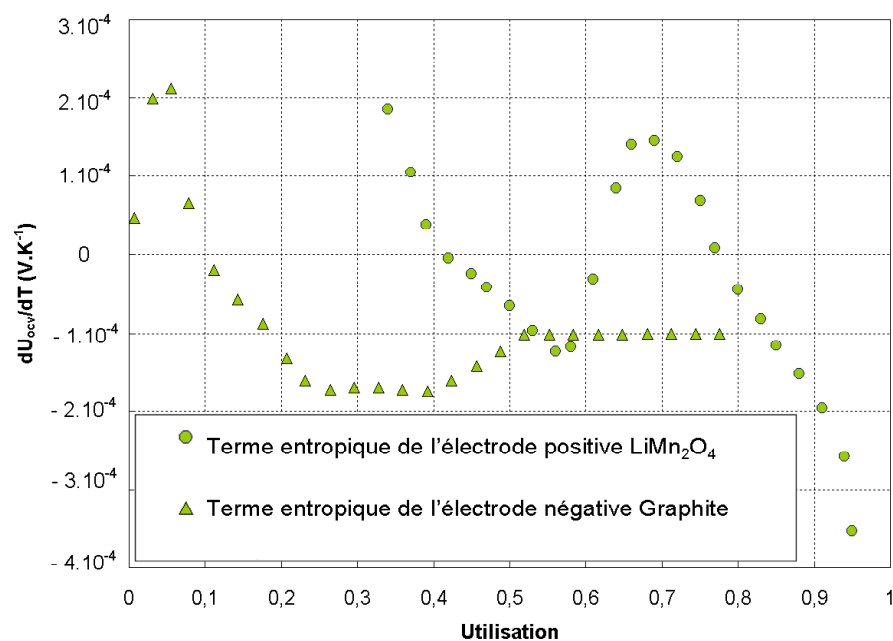


Figure AN. VI. 2 : Variation d'entropie de l'électrode négative en graphite [100] et de l'électrode positive en LiMn₂O₄ [101]

Si des valeurs de variation d'entropie en dehors de la gamme d'utilisation doivent intervenir dans le calcul, les valeurs hors gamme sont alors extrapolées linéairement.

ANNEXE VII. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES ACCUMULATEURS LFP/GRAPHITE

Dans cette revue, les valeurs des paramètres sont présentées même si l'auteur reprend la valeur d'un article paru antérieurement, ce qui permet de mettre en évidence la fréquence avec laquelle le paramètre en question est utilisé dans la modélisation électrochimique.

I. Propriétés physico-chimiques du LFP

Le récapitulatif des coefficients de diffusion, conductivités électriques et constantes de vitesse ou densités de courant d'échange est donné dans le Tableau AN. VII. 1 pour l'électrode positive :

Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)	Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)	Densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$)	Constante de vitesse de réaction	Référence
$5,00.10^{-3}$	$8,00.10^{-18}$ Mesures de la littérature: 10^{-17} à 10^{-22}	$3,14.10^{-6}$ (à 1M et SOC = 50%)		[113]
	$8,00.10^{-18}$		$3,00.10^{-13} m^4.mol^{-1}.s^{-1}$	[114]
	$8,00.10^{-14}$ (échantillon A) $3,20.10^{-14}$ (échantillon B)			[126]
$1,00.10^2$	$3,80.10^{-19}$		$5,00.10^{-14}$ $m^4.mol^{-1}.s^{-1}$	[127]
$1,00.10^{-7}$ (à l'échelle particule)	$8,00.10^{-18}$	$5,40.10^{-5}$		[115]
NF	$1,18.10^{-18}$ loi d'Arrhenius Energie d'activation 0,374eV		Polynôme d'ordre 2 fonction de la densité de courant totale	[110]
$5,00.10^{-1}$	$8,00.10^{-18}$	$(1,34.10^{-3}).e^{(-15000/8.314.T)}$		[97]
$3,30E-04$	$5,60.10^{-18}$	3,18		[128]
NF	$5,90.10^{-20}$	$5,00.10^{-2}$		[108]
$1,00.10^2$	$1,74.10^{-14}$		$1,13.10^{-7}$ ($A.m^{-2}$)($mol.m^{-3,1+\alpha}$)	[129]
$5,00.10^{-1}$	$1,18.10^{-18}$		$1,40.10^{-12}$ $m^{2,5}.mol^{-0,5}.s^{-1}$	[130]
NF	$5,90.10^{-18}$ (sans rationalité)	$5,00.10^{-2}$		[131]
$4,00.10^{-2}$	$8,00.10^{-14}$ issu de [126]			[132]

Tableau AN. VII. 1 : Revue des conductivités électriques, coefficients de diffusion, et densités de courant d'échange ou constantes de réaction pour l'électrode $LiFePO_4$

Delacourt et Safari [98] ont écrit un second article où le coefficient de diffusion de l'électrode varie avec la sollicitation :

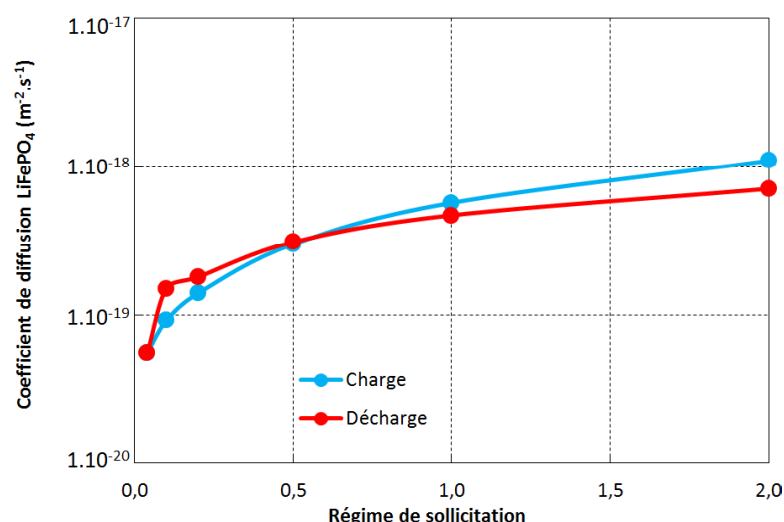


Figure AN. VII. 1 : Coefficient de diffusion en fonction du régime de sollicitation [98]

La Figure AN. VII. 1 trace les valeurs fournies par Delacourt et Safari [98], pour la variation du coefficient de diffusion des cations Li^+ dans l'électrode de LFP en fonction du courant de sollicitation. Delacourt *et al.* [98] suggère l'hypothèse que la diffusion des cations Li^+ dans l'électrode est différente selon la sollicitation imposée à la cellule électrochimique. Ces données résultent d'une étude préliminaire avant la proposition par l'auteur d'un schéma de type mosaïque (Figure AN. VII. 2) :

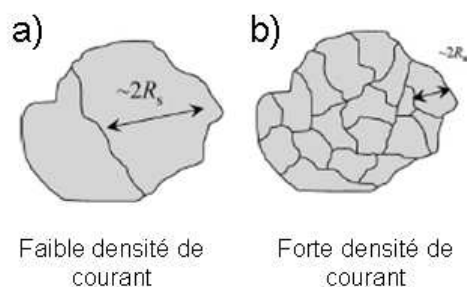


Figure AN. VII. 2 : a) Particule avec peu de limites de phase qui peut être représentative d'une sollicitation faible et b) particule avec beaucoup de limites qui peut être formée pour de fortes sollicitations

Cela signifie qu'en fonction de la sollicitation, l'électrode va être divisée en un nombre de zones pauvre en cations Li^+ plus ou moins important, en raison de l'avancement de la réaction et de l'extension des zones riches en Li^+ . Il propose d'utiliser des rayons de particules plus petits si la sollicitation est forte, et inversement si la sollicitation est faible.

Joachim *et al.* [118] fournissent un tableau dans lequel ils ont répertorié leurs mesures du coefficient de diffusion de l'électrode LFP en fonction de son utilisation. Ces données sont tracées sur le graphique de la Figure AN. VII. 3 :

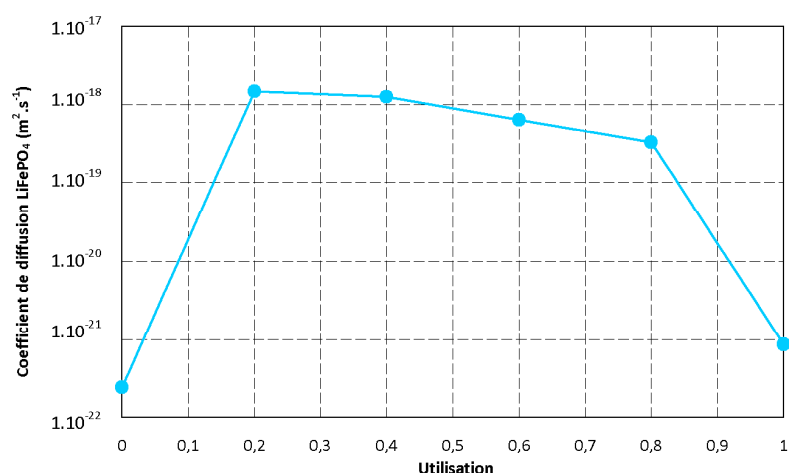


Figure AN. VII. 3 : Coefficient de diffusion en fonction du régime de sollicitation [118]

La Figure AN. VII. 3 montre que les valeurs du coefficient de diffusion déduites par Joachin *et al.* [118] varient très fortement en fonction de l'utilisation du matériau (jusqu'à des écarts de $10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Les coefficients de diffusion pour le cation Li^+ dans le lithium fer phosphate sont globalement tous situés dans le même ordre de grandeur (entre 10^{-22} et $10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Forman *et al.* [129], et Saw *et al.* [132] proposent des valeurs qui se détachent de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas de Forman *et al.* [129], la valeur a été évaluée à partir d'un code de calcul permettant l'estimation des paramètres d'un modèle électrochimique, qui peut donc générer ce genre de différence (puisque'un très grand nombre de paramètres doivent être optimisés en même temps). En ce qui concerne la valeur issue de [132], Wang *et al.* [126] expliquent que leur méthode de mesure (la spectrométrie Mössbauer, permet de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement des éléments chimiques, et repose sur l'absorption d'un rayonnement gamma) diffère de celle généralement utilisée dans la littérature (la méthode GITT, galvanostatic intermittent titration test qui est un test d'impulsion à courant constant, et la méthode de Voltampérométrie cyclique qui permet d'étudier les propriétés de la réaction à l'interface d'une électrode). En ce qui concerne la conductivité électrique et la densité de courant d'échange (ou la constante de vitesse de réaction), les valeurs sont très dispersées, ou difficilement comparables, et il s'agit donc de les estimer, en essayant de rester dans la gamme proposée par la revue de la littérature.

II. Propriétés physico-chimiques du graphite

Chez les mêmes auteurs figurent aussi les valeurs de ces coefficients pour l'électrode négative (Tableau AN. VII. 2).

Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)	Densité de courant d'échange (A.m ⁻²)	Constante de vitesse de réaction	Référence
1,00.10 ²	5,50.10 ⁻¹⁴	3,60.10 ¹		[133]
100,0	3,90.10 ⁻¹⁴		4,85.10 ⁻⁶ A.m ⁻² .(mol.m ⁻³) ^{3/2}	[107]
1,00.10 ²	9,00.10 ⁻¹⁴		3,00.10 ⁻³ m ⁴ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	[114]
1,00.10 ²	3,90.10 ⁻¹⁴		4,85.10 ⁻⁶ A.m ⁻² .(mol.m ⁻³) ^{3/2}	[105]
1,00.10 ²	$1,45.10^{-13} \cdot e^{\frac{68025,7}{R} \cdot (\frac{1}{318} - \frac{1}{T_{ref}})}$		1,76.10 ⁻¹¹ (mol.m ⁻³) ^{3/2} .s ⁻¹	[108]
1,00.10 ²	9,00.10 ⁻¹⁴		3,00.10 ⁻³ m ⁴ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	[127]
7,00.10 ⁸				[115]
1,00.10 ²	2,55.10 ⁻¹⁴ .(1,5 - utilisation) ^{3,5}	3,60.10 ¹		[134]
	3,90.10 ⁻¹⁴		1,76.10 ⁻¹¹ (mol.m ⁻³) ^{3/2} .s ⁻¹	[111]
	2,00.10 ⁻¹⁴ loi d'Arrhenius Energie d'activation 0,45 eV		8,19.10 ⁻¹² mol/ (m ² .s (mol/m ³) ^{1,5}) loi d'Arrhenius Energie d'activation 0,19 eV	[110]
1,00.10 ²	9,00.10 ⁻¹⁴	2,00.10 ¹ . e ^(-30000/8,314.T)		[97]
1,00.10 ²	9,00.10 ⁻¹⁴	3,60.10 ¹ (à SOC = 100%)		[135]
	1,00.10 ⁻¹⁴ (3,90.10 ⁻¹⁴ à la négative, inversion certaine)		1,76.10 ⁻¹¹ (mol.m ⁻³) ^{3/2} .s ⁻¹	[136]
7,20.10 ⁻³		1,80.10 ¹		[128]
	3,00.10 ⁻¹⁵	0,50		[108]
1,00.10 ²	8,28.10 ⁻¹⁴		8,69.10 ⁻⁷ (A.m ⁻²)(mol.m ⁻³) ^{1+alpha}	[129]
16,70	1,00.10 ⁻¹³		7,50.10 ⁻⁴ A.m ⁻² .(mol.m ⁻³) ^{3/2}	[99]
1,00.10 ²	3,90.10 ⁻¹⁴		3,00.10 ⁻¹¹ m ^{2,5} .mol ^{0,5} .s ⁻¹	[130]
	3,00.10 ⁻¹⁵	7,50		[131]
1,00.10 ²	3,90.10 ⁻¹⁴			[132]

Tableau AN. VII. 2 : Revue des conductivités électriques, coefficients de diffusion, et densités de courant d'échange ou constantes de réaction pour l'électrode LiC₆

Les valeurs des conductivités électriques trouvées dans la littérature pour l'électrode de graphite sont toutes identiques sauf les valeurs issues de [99], et surtout [115] et [128], dont les ordres de grandeurs sont très nettement différents. La valeur la plus utilisée est de 100 S.m⁻¹ (environ 80% des modèles du Tableau AN. VII. 2), paramétrage qu'il convient donc de tester en premier lieu. Les auteurs sont en accord sur l'ordre de grandeur à donner au coefficient de diffusion, puisqu'il varie entre 1.10⁻¹³ à 3.10⁻¹⁵. En revanche, les valeurs des paramètres cinétiques, qu'il s'agisse de la densité de courant d'échange ou de la constante de vitesse de réaction, sont assez différentes d'un auteur à l'autre, même si plusieurs valeurs sont utilisées de façon récurrente.

La capacité de l'accumulateur LFP prismatique (17 Ah) est très importante comparativement aux accumulateurs LFP modélisés dans la littérature (Tableau AN. VII. 3) :

Capacité de l'accumulateur modélisé (Ah)	Référence
1,30	[132]
1,66	[111]
2,30(ANR26650M1 A123 Systems)	[108], [110], [129], [130], [131], [98]

Tableau AN. VII. 3 : Capacité des accumulateurs modélisés dans la littérature

C'est pourquoi les paramètres renseignés dans le modèle peuvent parfois être en marge de ceux proposés dans la littérature.

ANNEXE VIII. PARAMÈTRES RETENUS POUR LA MODÉLISATION 3D DE L'ACCUMULATEUR LFP PRISMATIQUE (CHAPITRE III)

Le paramétrage utilisé pour modéliser l'accumulateur LFP prismatique est donné dans le Tableau AN. VIII. 1 :

DESIGNATION	SYMBOLE	DOMAINE			
		NEGATIVE	SEPARATEUR	POSITIVE	GLOBAL
Capacité (Ah)	C				17
Etat de charge initial	$\chi_{0,i}$	0,55		$1,00.10^{-5}$	
Coefficients de transferts anodiques et cathodiques	$\alpha_{a,i}, \alpha_{c,i}$	0,50		0,50	
Exposant de Bruggeman	p_i	1,50	1,00	1,50	
Coefficient de diffusion dans le solide à la température de référence ($m^2.s^{-1}$)	$D_{10,i}$	$9,00.10^{-14}$		voir Tableau III-1	
Constante de vitesse de réaction ($mol^{3/2}.m^{-2}.s^{-1}$)	$k_{0,i}$	$1,76.10^{-11}$		voir Tableau III-1	
Energie d'activation des constantes de vitesse ($kJ.mol^{-1}$)	$Ea_{k,i}$	$20,00.10^3$		voir Tableau III-1	
Conductivité électrique dans le solide ($S.m^{-1}$)	σ_i	$1,00.10^2$		voir Tableau III-1	
Nombre de transport	t_+				0,36
Nombre de Faraday ($C.mol^{-1}$)	F				$96,489.10^3$

Tableau AN. VIII. 1: Paramètres d'entrée du modèle LFP prismatique

Assez peu de paramètres sont fournis concernant cet accumulateur car les données concernant la conception de l'élément LFP prismatique sont confidentielles.

ANNEXE IX. DONNÉES THERMODYNAMIQUES UTILISÉES POUR LES SIMULATIONS DE L'ACCUMULATEUR LFP PRISMATIQUE (CHAPITRE III)

Le choix effectué concernant les propriétés thermodynamiques utilisées dans la modélisation de l'accumulateur LFP prismatique est présenté dans cette annexe. Les potentiels de référence choisis sont proposés dans le paragraphe Chapitre I.I. , et les courbes utilisées pour simuler les variations d'entropies dans le paragraphe suivant.

I. Potentiels en circuit ouvert

De façon à calculer la tension électrique aux bornes de l'accumulateur, il est nécessaire de connaître le potentiel de référence de chacune des deux électrodes. Le modèle électrochimique permet en réalité de calculer l'écart au potentiel de référence de l'accumulateur, et d'en déduire la tension à ses bornes en fonction de la sollicitation en courant demandée. Dans le cas de la technologie Li-ion, le potentiel d'équilibre de chaque électrode est fourni à une température donnée pour un état de charge donné, en raison de l'utilisation d'électrodes d'insertion. Il est souvent appelé potentiel en circuit ouvert car il correspond au potentiel qui serait mesuré pour une cellule dans un état d'équilibre thermodynamique donné (température et état de charge, les variations de pression sont généralement négligées), sans que celle-ci ne soit sollicitée en courant. Dans la pratique, cette mesure n'est donc pas réalisable au sens strict. Cependant, en mesurant la tension de l'accumulateur lors d'une charge et une décharge à très faible courant (une sollicitation à $C/24$ est souvent employée), il est possible d'encadrer avec un écart assez faible ce potentiel en circuit ouvert [99]. En prenant la valeur moyenne des deux tensions mesurées, le potentiel en circuit ouvert peut donc être approché. C'est la méthode qui a été utilisée ici pour déterminer le potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive. Dans le modèle, le potentiel en circuit ouvert choisi pour l'électrode négative en graphite est identique à celui utilisé pour le modèle électrochimique P2D thermique 1D LMO [100]. Les courbes de potentiel en circuit ouvert de chaque électrode sont tracées sur la Figure AN. IX. 1:

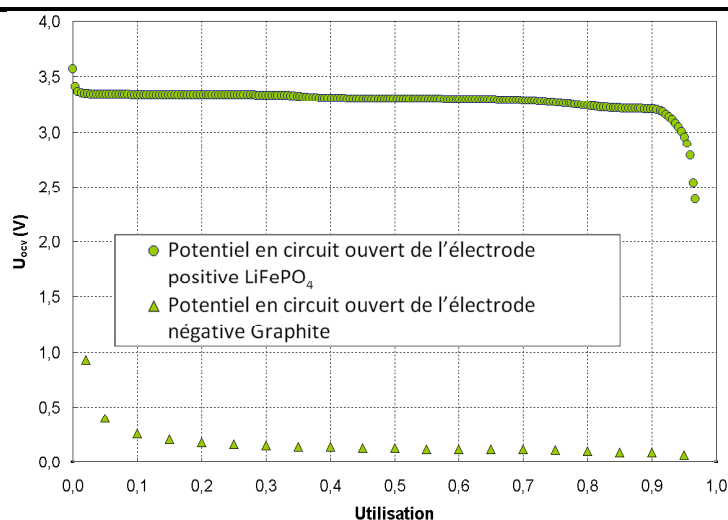


Figure AN. IX. 1 : Potentiel en circuit ouvert des deux électrodes en fonction de son utilisation

En première approximation, le potentiel global de l'accumulateur est utilisé dans le modèle pour l'électrode positive, et les données de Thomas et Newman [100] pour l'électrode négative. Cela revient d'un point de vue thermodynamique à compter deux fois le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative. Cette hypothèse n'est pas handicapante, car l'effet du potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative est négligeable (car très proche de zéro sur presque toute la gamme d'utilisation).

Le mécanisme complexe de l'insertion du lithium dans le LFP rend la modélisation thermo-électrochimique assez difficile [98]. Certains auteurs utilisent donc parfois deux courbes de potentiel en circuit ouvert pour ce matériau, l'une en charge et l'autre en décharge [102], [108], en supposant que l'équilibre thermodynamique de l'accumulateur présente une hystérésis, qui induit un effet non négligeable de la sollicitation précédente la mesure du potentiel en circuit ouvert. En théorie, l'équilibre thermodynamique de l'accumulateur devrait être unique pour des conditions de température et d'état de charge donnés (les variations de pression étant négligées). L'hypothèse d'une hystérésis liée aux phénomènes de diffusion, ou d'insertion ne doit cependant pas être éludée, mais il ne semble pas correct de la relier au potentiel en circuit ouvert.

II. Données utilisées pour simuler les variations d'entropie

La dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température est une donnée difficile à obtenir expérimentalement. Ce coefficient est généralement fourni en fonction de l'utilisation de chaque électrode dans la littérature. Il s'agit du terme principal intervenant dans la chaleur de réaction de l'accumulateur. Il décrit les variations d'entropie induites par les phénomènes d'insertion et de désinsertion. C'est ce coefficient qui génère les inflexions de la courbe de température (très visibles pour les faibles sollicitations). Etant donné que dans le modèle électrochimique les deux électrodes sont dissociées, il convient donc d'utiliser des données pour ce coefficient qui permettent de bien retrouver le comportement thermique de la cellule. Dans le modèle thermo-électrochimique LFP de la présente étude, deux courbes de variation d'entropie ont été testées pour décrire le comportement thermique de l'accumulateur (Figure AN. IX. 2) :

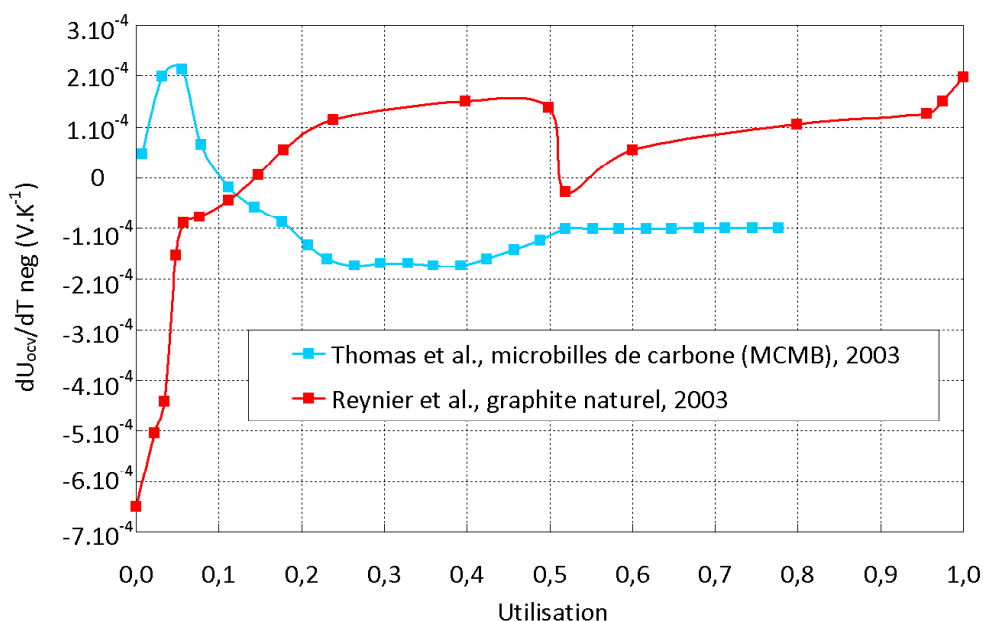


Figure AN. IX. 2 : Dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température pour deux électrodes négatives de différents types de carbone : microbilles de carbone [70], et graphite naturel [137]

La Figure AN. IX. 2 présente le coefficient $\partial U_{ocv}/\partial T$ en fonction de l'utilisation de l'électrode négative pour deux auteurs, chacun ayant choisi un type de carbone différent pour l'électrode négative. Thomas *et al.* [100] ont mesuré ce coefficient à partir d'une électrode de microbilles de carbone, tandis que Reynier *et al.* [137] l'ont mesuré à partir de graphite naturel. Bien que les deux matériaux soient formés à partir d'atomes de carbone, une très grande différence entre l'allure des deux courbes est visible, qui va de fait, générer une évolution distincte de la température une fois utilisées dans le modèle. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la courbe de Thomas *et al.* [100], et seuls les résultats calculés avec cette courbe sont présentés (Chapitre III.III.). Il faut ajouter que ces données sont souvent utilisées par l'équipe de R.E. White ([108], [111], [136]).

Le même type de courbe peut être retrouvé dans la littérature pour l'électrode de LiFePO_4 (Figure AN. IX. 3).

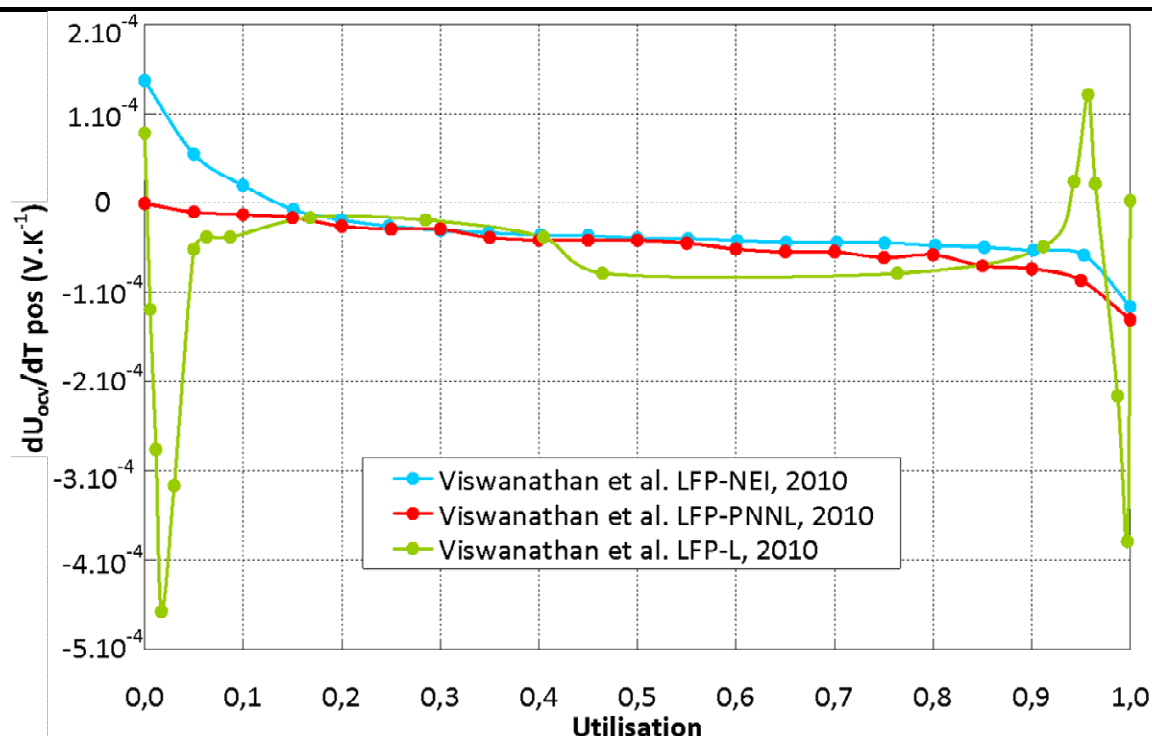


Figure AN. IX. 3 : Courbes d'entropie pour quatre matériaux de type LiFePO₄. La courbe de l'accumulateur LFP prismatique a été mesurée sur la globalité de l'accumulateur

Viswanathan *et al.* [47] ont reporté un certain nombre de courbes de variation d'entropie (Figure AN. IX. 3), issues de leurs mesures ou trouvées dans la littérature. Ces courbes sont fournies aussi bien pour des électrodes positives que des électrodes négatives. En ce qui concerne les électrodes de type LiFePO₄, ils proposent trois allures différentes pour les courbes de variation d'entropie. Les courbes proposées pour les matériaux LFP-NEI et LFP-PNNL sont assez similaires. Pour une faible utilisation (utilisation < 0,15), la pente pour le matériau LFP-NEI est plus forte, et l'ordonnée à l'origine plus élevée. A partir d'une utilisation de 0,55, la courbe mesurée pour le LFP-NEI reste au-dessus de celle du LFP-PNNL, qui s'en éloigne au fur et à mesure que l'utilisation augmente. Les auteurs proposent une troisième courbe pour ce matériau issue de la littérature (LFP-L) qui est très distincte des deux premières. Elle présente de très fortes variations pour des valeurs extrêmes d'utilisation. Dans la gamme où l'utilisation est comprise entre 0,05 et 0,95 les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les échantillons LFP-NEI et LFP-PNNL, bien qu'un peu plus faibles dans la seconde moitié du graphique. La courbe utilisée dans le modèle en raison du meilleur accord qu'elle donne entre la température expérimentale et la température simulée est celle du matériau LFP-NEI, à l'aide de laquelle les résultats de la partie Chapitre III.III. ont été calculés.

ANNEXE X. VISUALISATIONS SPATIO-TEMPORELLES DES PUISSANCES GÉNÉRÉES DANS LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE (CHAPITRE III)

De façon à quantifier la chaleur générée par les trois mécanismes, dans le temps, mais aussi localement dans l'épaisseur de la cellule biface modélisée, des visualisations sont disponibles pour des sollicitations galvanostatiques à 0,5C, 1C, et 2C.

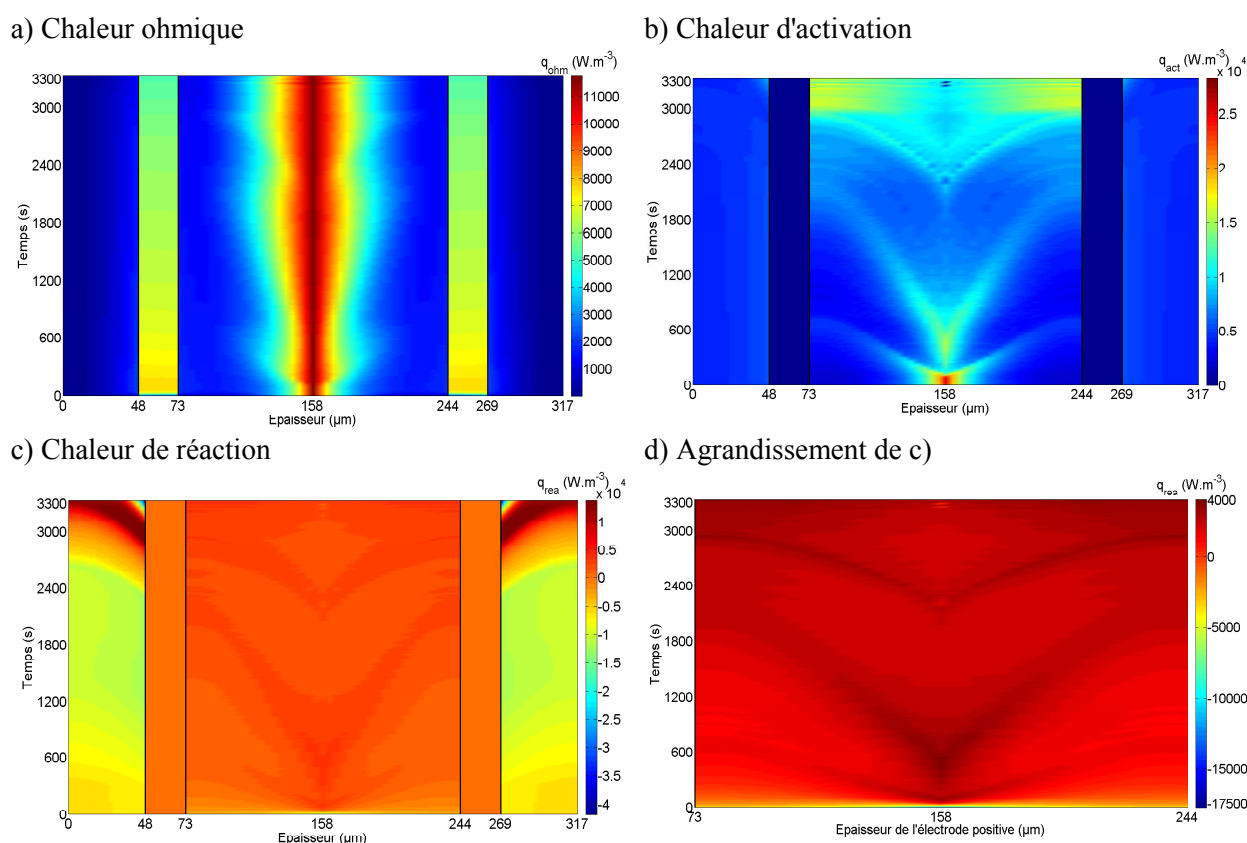


Figure AN. X. 1: Répartition spatio-temporelle des puissances volumiques dans la cellule électrochimique à 1C (temps en ordonnées)

La Figure AN. X. 1 présente l'évolution temporelle et spatiale de la puissance volumique générée au sein de la cellule électrochimique pour les différentes sources de chaleur émises pendant une sollicitation constante à 1C. Les visualisations de la Figure AN. X. 1a), b) et c) présentent respectivement la chaleur ohmique, d'activation et de réaction.

Sur la Figure AN. X. 1a), la source de chaleur est principalement générée au centre de la visualisation, c'est-à-dire au niveau du collecteur de courant positif. La sollicitation est imposée à cet endroit dans le modèle, c'est donc ici que le potentiel est le plus élevé dans l'électrode positive. Il est d'ailleurs possible de comparer l'effet de la faible conductivité électrique de l'électrode positive, qui génère une grande différence de potentiel électrique dans son épaisseur, et donc une grande puissance volumique. Dans l'électrode négative, la différence de densité de puissance entre le séparateur et le collecteur de courant est beaucoup plus faible. L'importante conductivité électrique du graphite permet de supposer que la puissance d'origine ohmique dans

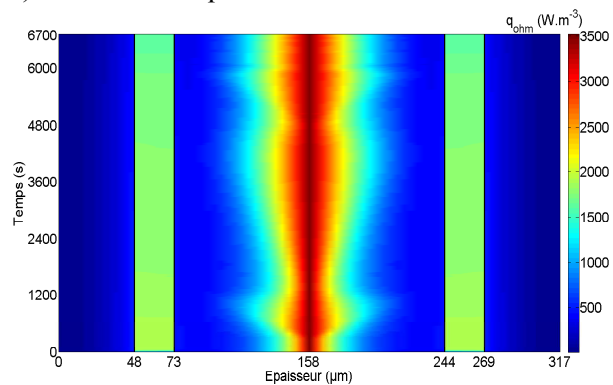
l'électrode négative provient principalement de la phase liquide. Une densité de puissance est également générée dans la solution contenue dans les pores de l'électrode positive, et elle s'ajoute à la source générée dans le solide. Dans le séparateur, la source de chaleur provient uniquement de la solution. La densité de puissance volumique est très importante au début (pour une durée inférieure à 200 s), puis diminue faiblement (de 8 à 4 kW.m⁻³) jusqu'à la fin de la décharge (à 3300 s environ). Cela correspond au développement rapide des gradients de concentration et de potentiel lors de l'activation de la réaction électrochimique. La diminution de la densité de puissance qui s'en suit est donc la conséquence de la diminution de la conductivité ionique avec la température.

La source de chaleur, qui a pour origine l'activation de la réaction électrochimique, est représentée sur la Figure AN. X. 1b). La puissance volumique est assimilable à l'effet Joule généré par la différence de potentiel entre les matrices solides et la solution. Il n'y a pas de densité de courant d'échange dans le séparateur, c'est pourquoi la source de chaleur y est nulle (c'est aussi le cas pour la Figure AN. X. 1c) qui sera discutée ci-après). La densité de puissance du terme d'activation dans l'électrode négative est de l'ordre de 6 kW.m⁻³, et présente un caractère relativement constant tout au long de la décharge. Il faut rappeler que pour ce calcul, le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative a été pris nul quelque soit la concentration en Li⁺. La faible différence de chaleur d'une frontière à l'autre dans l'électrode négative a pour origine la variation du potentiel électrique dans la solution. Dans l'épaisseur de l'électrode positive, il est possible de voir l'effet des variations de la densité de courant superficielle. La densité de puissance varie d'ailleurs fortement lorsque l'utilisation de l'électrode est faible (pour un temps inférieur à 200 s) ou au contraire très importante (vers 3300 s). C'est pour ces valeurs d'utilisation que le potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive varie fortement (Figure AN. IX. 1). Cela est particulièrement visible à proximité du collecteur de courant positif, placé virtuellement au centre de la Figure AN. X. 1b). En effet, de plus grandes puissances volumiques sont constatées en début et en toute fin de sollicitation, là où la pente du potentiel en circuit ouvert est presque verticale.

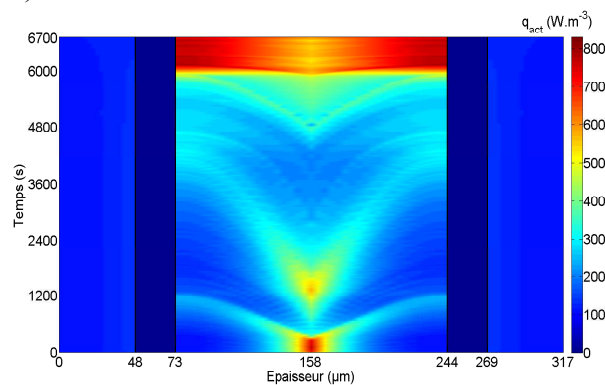
Enfin, la chaleur de réaction (Figure AN. X. 1c-d)) est nulle dans le séparateur, en raison de l'absence de densité de courant locale, car il n'y a pas de réaction dans cette partie de la cellule électrochimique. La courbe de dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température diminue légèrement en fonction de l'utilisation de l'électrode positive (Figure AN. IX. 3), ce qui implique une faible augmentation de la chaleur dans ce domaine. Dans l'électrode négative, la source de chaleur diminue dans le temps puis augmente fortement en fin de sollicitation, ce qui traduit le comportement de la courbe de la Figure AN. IX. 2. Les variations temporelles de puissance volumique provoquées par la réaction chimique suivent principalement les variations d'entropie avec l'utilisation de chaque électrode dans l'épaisseur, mais aussi de la température. Dans l'épaisseur de l'électrode il est possible de voir que les variations de la densité de courant locale, sont très similaires à celles observées pour la chaleur d'activation.

Un comportement tout à fait similaire peut être visualisé pour les autres régimes de sollicitation, mais avec des amplitudes de densité de puissance différentes (Figure AN. X. 2 à 0,5C, et Figure AN. X. 3 à 2C).

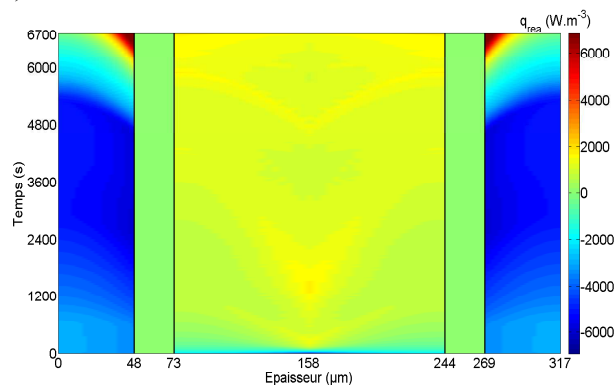
a) Chaleur ohmique



b) Chaleur d'activation



a) Chaleur de réaction



d) Agrandissement de c)

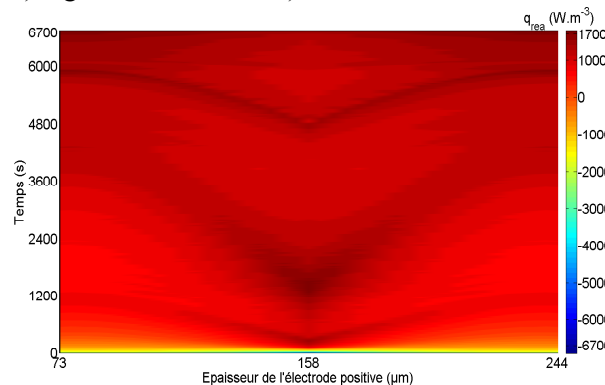
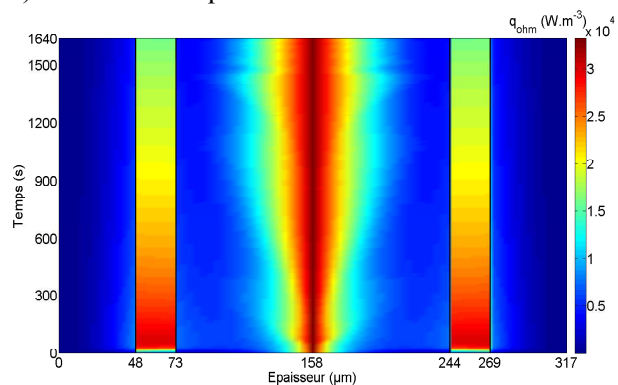
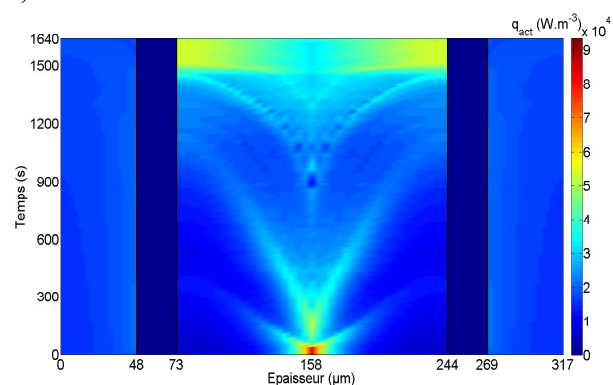


Figure AN. X. 2 : Répartition spatio-temporelle des puissances volumiques dans la cellule électrochimique à 0,5C (temps en ordonnées)

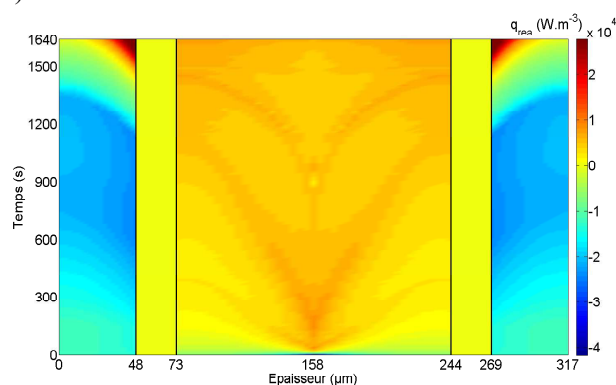
a) Chaleur ohmique



b) Chaleur d'activation



c) Chaleur de réaction



d) Agrandissement de c)

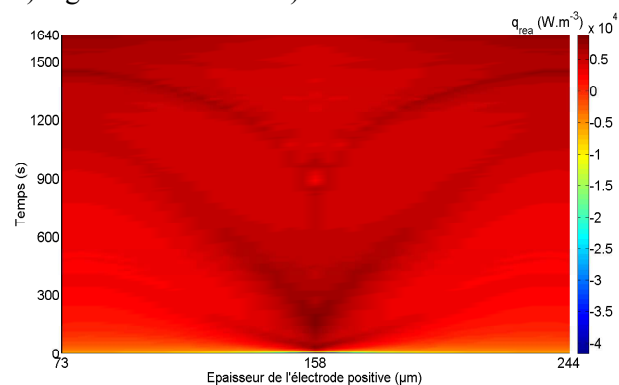


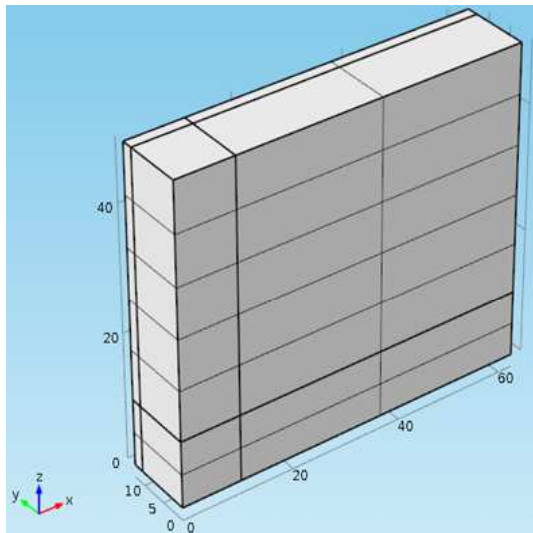
Figure AN. X. 3 : Répartition spatio-temporelle des puissances volumiques dans la cellule électrochimique à 2C (temps en ordonnées)

ANNEXE XI. MAILLAGE DU MODÈLE LFP PRISMATIQUE 3D (CHAPITRE III)

Cette annexe propose une étude comparative entre le maillage utilisé pour modéliser l'accumulateur LFP prismatique qui est très grossier, à un maillage plus fin. Le second maillage a été réalisé dans les limites disponibles par la machine utilisée. En effet, le couplage des différents modèles (et en particulier le calcul de valeurs moyennes) induit un fort ralentissement des calculs comparativement à un modèle n'utilisant qu'une seule géométrie. C'est pourquoi le nombre d'éléments peut vite devenir limité lorsque plusieurs géométries sont utilisées.

Le maillage utilisé dans les calculs sera appelé maillage grossier dans la suite, de façon à pouvoir le comparer avec le "maillage fin", utilisé comme référence (Figure AN. XI. 1).

a) Maillage grossier



b) Maillage fin

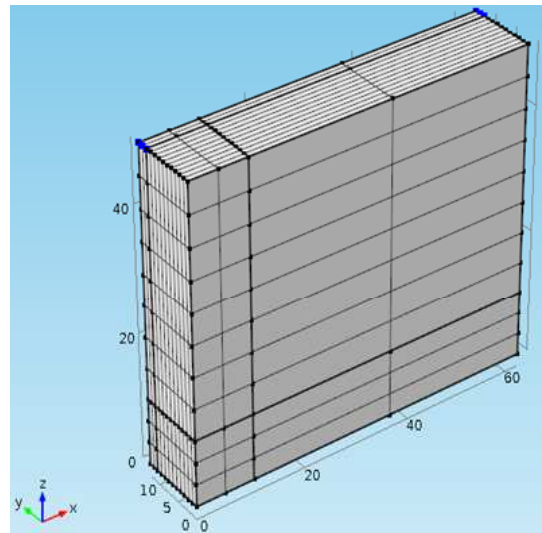


Figure AN. XI. 1 : Maillages utilisés pour la comparaison

Le maillage grossier de la Figure AN. XI. 1a) dispose de 42 éléments, tandis que le maillage fin de la Figure AN. XI. 1b) en contient 528. Il faut noter par ailleurs, qu'un nombre d'éléments supérieur à 1000 n'était pas supporté par la machine de calcul. C'est pourquoi le maillage fin a été affiné dans l'épaisseur (de 2 à 12 éléments) et assez peu dans les autres dimensions (de 7 à 11 éléments pour la hauteur, et de 3 à 4 éléments selon x).

Le calcul est réalisé pour une sollicitation à 1C correspondant aux simulations de la partie Chapitre III.III.4.2. f) . Les calculs sont réalisés avec un pas de temps de 1 s et une précision de 10^{-6} .

La comparaison de la température est proposée pour les huit coins de la géométrie. Etant donné que le maillage a été affiné dans l'épaisseur, c'est donc principalement entre la paroi et le cœur de l'accumulateur que l'erreur doit être la plus importante. Ces résultats sont présentés sur deux figures. La Figure AN. XI. 2 présente la comparaison de la température calculée avec les deux maillages aux quatre coins inférieurs de la géométrie, et la Figure AN. XI. 3 propose des graphiques pour la face supérieure :

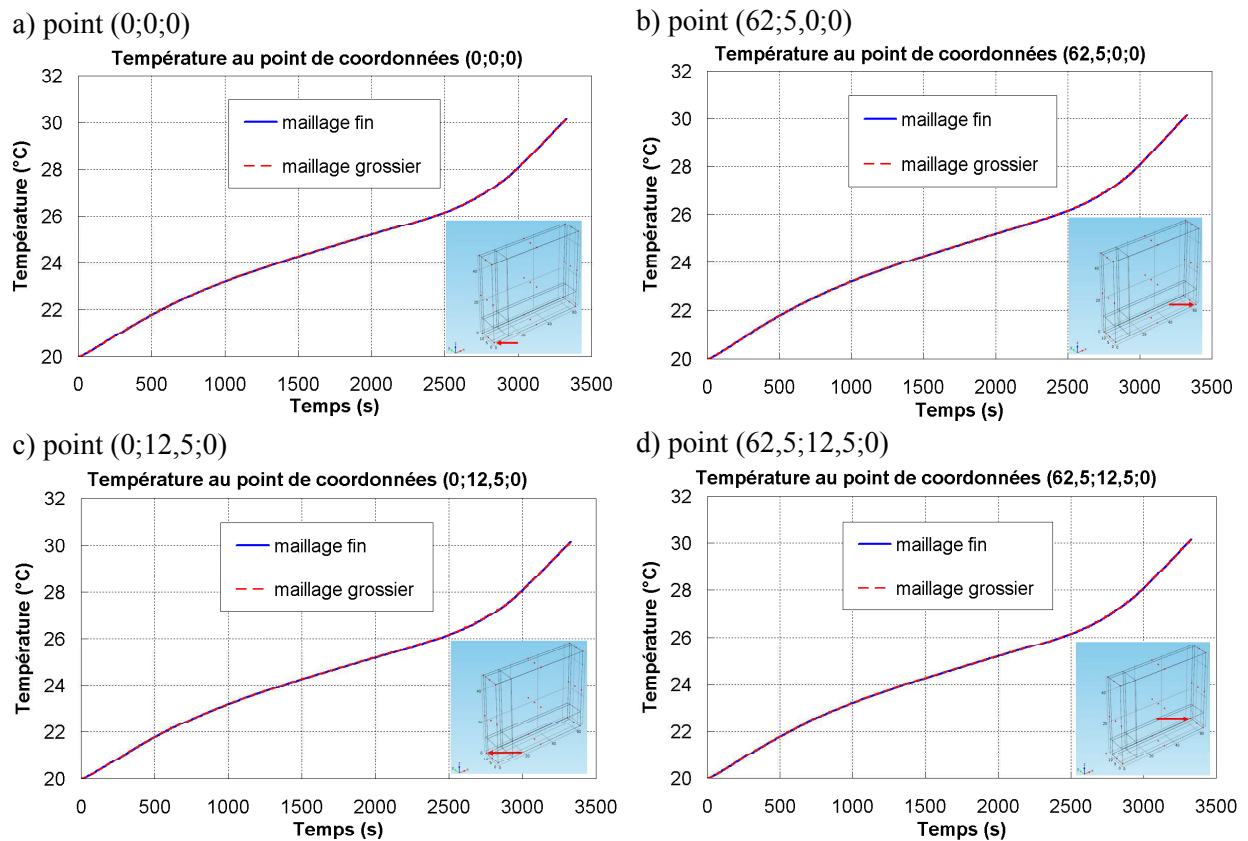


Figure AN. XI. 2 : Comparaison de la température obtenue avec les deux maillages pour la face inférieure de la géométrie

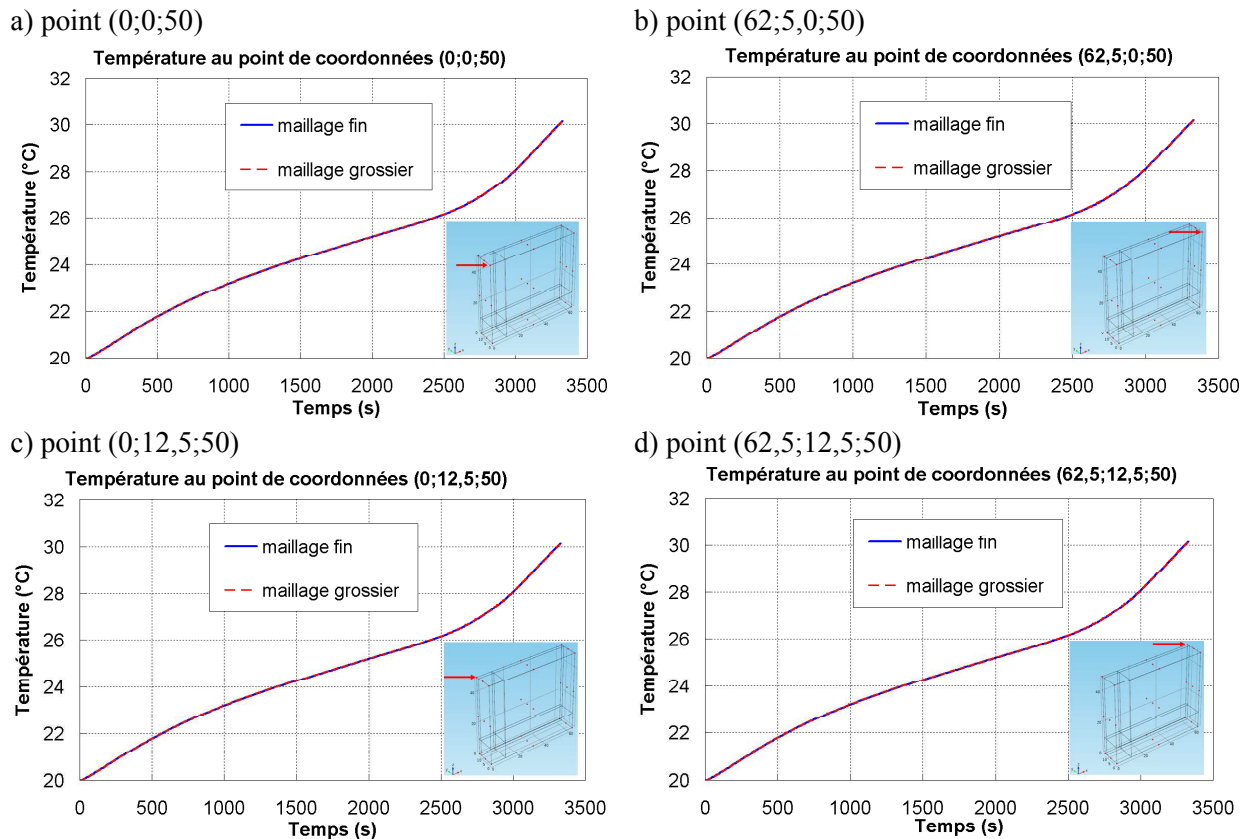


Figure AN. XI. 3 : Comparaison de la température obtenue avec les deux maillages pour la face supérieure de la géométrie

Les huit graphiques de Figure AN. XI. 2 et de la Figure AN. XI. 3 montrent qu'au premier abord, la température calculée avec le maillage grossier est superposée dans tous les cas avec celle calculée par un maillage plus fin. En réalité, une petite différence de $0,02^{\circ}\text{C}$ en moyenne est enregistrée. Cette différence est négligeable dans la mesure où le nombre d'éléments est multiplié par 12 d'une part, et en raison de la complexité du couplage entre l'électrochimie et la thermique d'autre part.

Ces résultats montrent que la façon dont est transmis le calcul de la chaleur du modèle électrochimique au modèle thermique est efficace, ce qui permet de ne pas modéliser très finement le modèle thermique 3D. Il est ainsi possible d'obtenir des temps de calculs raisonnables (environ 2 h avec le maillage grossier, et une semaine avec le maillage fin).

ANNEXE XII. MODÈLE 3D DE L'ACCUMULATEUR LMO PRISMATIQUE (CHAPITRE III)

Le modèle électrochimique de la partie Chapitre III.II. est modifié de façon à pouvoir calculer le champ de température 3D dans l'ensemble de l'accumulateur LMO prismatique. La source de chaleur est toujours calculée dans le modèle macroscopique, mais elle est transférée dans le modèle thermique comme cela a été précisé dans la partie Chapitre III.I.1.1. e) . Une fois le champ de température calculé dans le modèle 3D, la température moyenne de l'accumulateur est calculée et renvoyée dans le modèle électrochimique P2D, comme cela est fait dans la partie Chapitre III.III. .

I. Description du modèle

Le paramétrage du modèle électrochimique précédent (Chapitre III.II.) est modifié de façon à comparer les résultats de modélisation avec la température mesurée sur la surface d'un accumulateur LMO prismatique.

I.1. Paramétrage du modèle de l'accumulateur LMO prismatique

L'accumulateur LMO prismatique est un accumulateur Li-ion de type LiMn_2O_4 /graphite de dimensions 240,0 x 140,0 x 11,5 mm³, et d'une capacité de 43 Ah.

L'accumulateur LMO prismatique est distinct de celui modélisé dans la partie Chapitre III.II. . Il est donc nécessaire de modifier l'ensemble des paramètres qui diffèrent entre les deux modèles. Les paramètres modifiés sont répertoriés dans le Tableau AN. XII. 1 :

DESIGNATION	SYMBOLE	DOMAINE			
		NEGATIVE	SEPARATEUR	POSITIVE	GLOBAL
Capacité (Ah)	C				43,00
Surface Apparente de l'électrode positive (m ²)	A_{pos}				1,32
Fraction volumique active	$\varepsilon_{v,1}$	0,50		0,49	
Porosité	$\varepsilon_{i,2}$	0,33	0,54	0,33	
Épaisseur des couches de matériaux (somme des deux faces pour les électrodes) (m)	e_i	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	
Rayon moyen des particules (m)	$R_{p,i}$	$12,50 \cdot 10^{-6}$		$9,00 \cdot 10^{-6}$	
Concentration initiale de Li ⁺ en solution (mol.m ⁻³)	$C_{2,0}$				$1,20 \cdot 10^3$
Concentration maximale de Li ⁺ dans les électrodes (mol.m ⁻³)	$C_{max,i}$	$26,39 \cdot 10^3$		$22,86 \cdot 10^3$	
Etat de charge initial	$\chi_{0,i}$	0,74		0,01	
Coefficients de transferts anodiques et cathodiques	$\alpha_{a,i}, \alpha_{c,i}$	0,50		0,50	
Exposant de Bruggeman	p_i	1,50	1,50	1,50	
Coefficient de diffusion dans le solide à la température de référence (m ² .s ⁻¹)	$D_{10,i}$	$3,90 \cdot 10^{-14}$		$1,30 \cdot 10^{-15}$	
Constante de vitesse de réaction (mol ^{3/2} .m ⁻² .s ⁻¹)	$k_{0,i}$	$8,82 \cdot 10^{-11}$		$1,81 \cdot 10^{-10}$	
Energie d'activation des constantes de vitesse (kJ.mol ⁻¹)	$Ea_{k,i}$	20,00		32,69	
Energie d'activation des coefficients de diffusion dans les matériaux solides (kJ.mol ⁻¹)	$Ea_{D,i}$	35,00		50,00	
Conductivité électrique dans le solide (S.m ⁻¹)	σ_i	$1,00 \cdot 10^2$		3,80	
Nombre de transport	t_+				0,36
Nombre de Faraday (C.mol ⁻¹)	F				$96,49 \cdot 10^3$

Tableau AN. XII. 1 : Paramètres d'entrée du modèle pour l'accumulateur LMO prismatique, avec l'équation de la chaleur 3D

1.2. Données thermodynamiques

Les courbes de potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative, et des variations d'entropie des deux électrodes correspondent à celles utilisées dans le modèle 1D. Elles sont fournies en annexe (partie 0 page 224 et partie III. page 225).

Le potentiel en circuit ouvert utilisé pour l'électrode positive est celui de l'accumulateur LMO prismatique. Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode négative, bien que déjà comptabilisé dans celui de l'accumulateur, est le même que celui utilisé dans le modèle précédent (Chapitre III.III. , page 115). Il a été vu dans la partie (Chapitre III.III.4.2.), que son influence peut être négligée, bien que d'un point de vue théorique, l'hypothèse soit forte. De façon à obtenir une valeur très proche du potentiel en circuit ouvert, il faudrait rigoureusement prendre la valeur moyenne entre le potentiel en circuit ouvert de charge et de décharge à faible régime de sollicitation (comme cela est fait dans [99]), mais le potentiel en circuit ouvert est pris égal à la tension de cellule mesurée pendant une décharge galvanostatique de l'accumulateur LMO prismatique à $C/24$ et 20°C, en première approximation. Il est tracé sur le graphique de la Figure AN. XII. 1 :

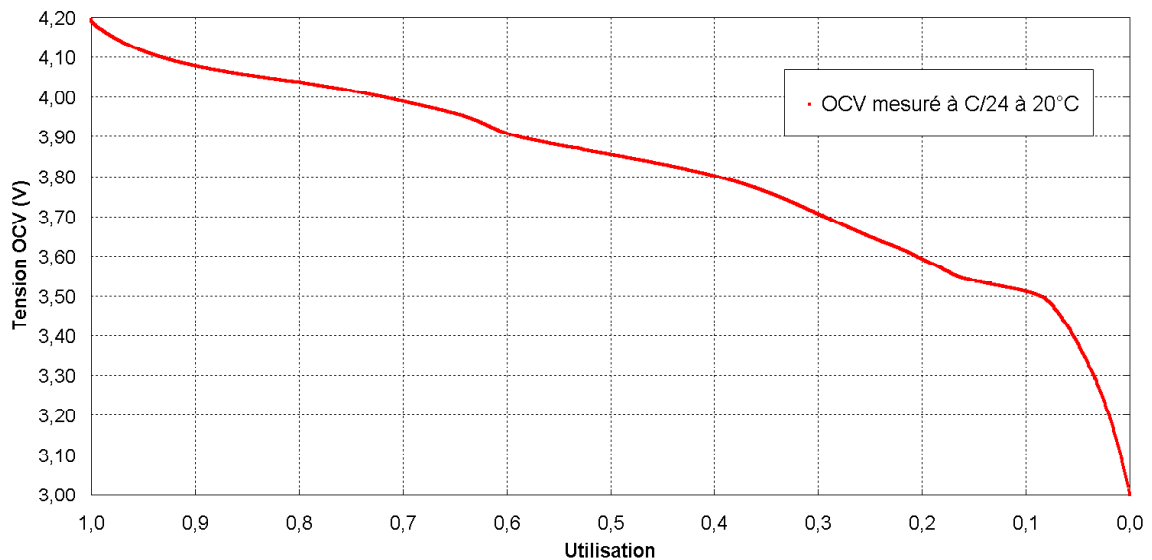


Figure AN. XII. 1 : Potentiel en circuit ouvert de l'accumulateur LMO prismatique, utilisé comme potentiel de référence pour l'électrode positive dans les simulations

L'un des paramètres très influent sur le comportement de la cellule est la surface apparente de l'électrode positive. En effet, c'est par rapport à cette surface qu'est calculée la densité de courant imposée à l'accumulateur. Elle a donc un fort impact sur les densités de courant, et la concentration, mais aussi sur la chaleur générée dans la batterie. Il est donc important de pouvoir l'estimer ou obtenir une valeur proche de celle supposée.

Son estimation a été réalisée à partir des paramètres géométriques disponibles, c'est-à-dire les dimensions de l'accumulateur, et les épaisseurs supposées des matériaux la constituant. Les courbures de l'enroulement de l'électrode sur elle-même sont comptées comme des demi-cercles concentriques (Figure AN. XII. 2), ce qui permet une estimation approximative de la longueur de l'électrode de l'accumulateur LMO prismatique.

1.3. Données géométriques

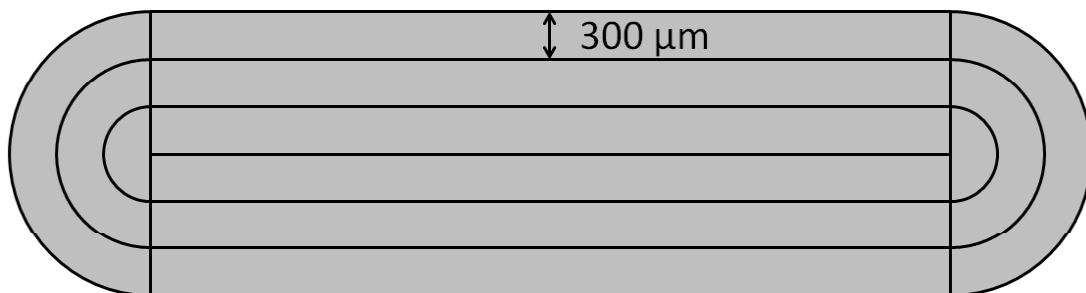


Figure AN. XII. 2 : Géométrie supposée pour le calcul de la longueur de l'électrode positive

Ainsi, en supposant une épaisseur de l'emballage de l'accumulateur de 1 mm, et une épaisseur de d'empilement d'électrodes est de 300 µm, une longueur d'électrode de 5,50 m est obtenue. En multipliant cette valeur par la largeur de l'électrode, cela conduit à une surface apparente de l'électrode positive de 1,32 m², à affiner avec le modèle, en raison des hypothèses.

1.4. Données thermiques

Les propriétés thermiques utilisées dans le modèle 3D sont fournies par le fabricant de l'accumulateur, ou estimées expérimentalement. Ces propriétés sont regroupées dans le Tableau AN. XII. 2 :

Masse (kg)	0,97
Chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1015,00
Conductivité thermique (direction orthogonale à l'empilement) ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,40
Conductivité thermique (coplanaire aux matériaux) ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	25,00
Coefficient d'échange thermique avec l'extérieur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)	1,45

Tableau AN. XII. 2 : propriétés thermiques de l'accumulateur LMO prismatique

Le coefficient d'échange thermique de $1,45 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ a été estimé à partir de la même configuration que les essais du chapitre 2.

II. Géométrie

En raison des conditions expérimentales, et de l'utilisation d'un coefficient d'échange thermique pour modéliser les pertes thermiques vers l'environnement extérieur, le problème présente plusieurs symétries. Il est ainsi possible de réduire la modélisation de l'accumulateur au huitième de ses dimensions tout en restant représentatif si les bonnes conditions aux limites sont utilisées (Figure AN. XII. 3). De cette façon, le nombre d'élément pour le calcul dans le modèle 3D peut être réduit de façon à accroître la rapidité du calcul.

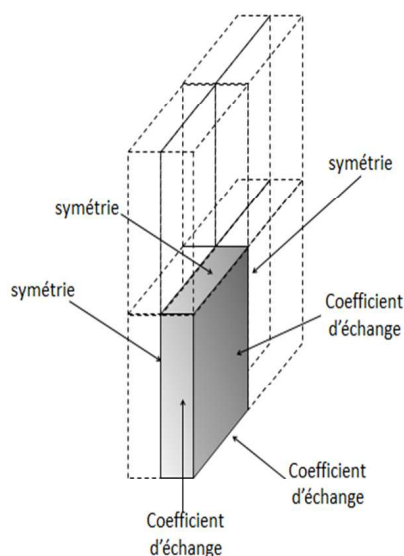


Figure AN. XII. 3 : Géométrie utilisée pour les calculs de simulations thermiques de l'accumulateur LMO prismatique

Une condition limite de convection est appliquée sur la surface externe de l'accumulateur. Ce refroidissement est appliqué en raison de l'équation III.32. Le coefficient d'échange thermique correspond à celui proposé dans le Tableau AN. XII. 2.

III. Résultats de la modélisation de l'accumulateur LMO prismatique

Seules la tension délivrée et la température de paroi peuvent être mesurées expérimentalement sur un accumulateur Li-ion. C'est pourquoi dans cette partie, il s'agira des seuls résultats présentés.

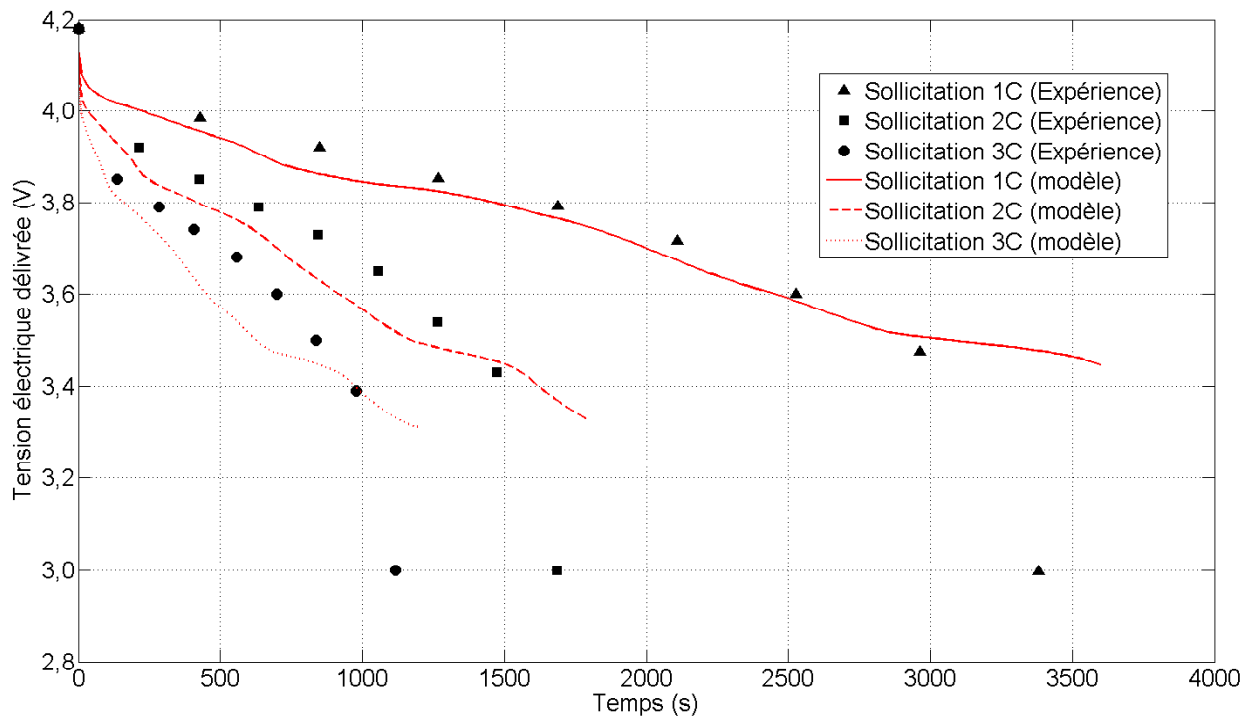


Figure AN. XII. 4 : Comparaison entre la tension mesurée expérimentalement et la simulation multiphysique pour des sollicitations à 1C, 2C, et 3C (sans optimisation)

Les courbes utilisées pour décrire le potentiel en circuit ouvert de la cellule jouent un rôle très important sur la tension que le modèle calcule. Les différentes fluctuations de la courbe de potentiel en circuit ouvert présente sont visibles sur les résultats des simulations (Figure AN. XII. 4). Les fluctuations obtenues sur les courbes de tension expérimentales sont à peu près similaires, mais un fort décalage temporel intervient (la décharge simulée est plus longue, ce qui décale les fluctuations dans le temps). De façon générale, la tension est assez mal simulée par le modèle. Pour la sollicitation à 1C, la tension est légèrement sous-estimée (écart inférieur à 7%) du début de la sollicitation jusqu'à 2760 s où le calcul renvoie une tension supérieure à celle mesurée expérimentalement. Un écart de 480 mV (soit 40 %) est mesuré à 3380 s, soit à la tension de coupure entre le modèle et les mesures expérimentales. En ce qui concerne les simulations à 2C et à 3C, la tension est clairement sous-estimée pendant toute la décharge. L'écart relatif moyen pour la décharge à 1C est de 4% (jusqu'à 2760 s), de 8% à 2C, et 10% à 3C. L'augmentation de cet écart avec la sollicitation montre clairement que les variations des propriétés physico-chimiques avec la température ne sont pas bien modélisées. La tendance du modèle à sous-estimer la tension par rapport aux résultats expérimentaux s'explique par l'utilisation de la courbe de décharge à C/24 choisie comme potentiel de référence.

La température calculée numériquement est tracée sur la Figure AN. XII. 5 pour les sollicitations galvanostatiques de 1C à 3C :

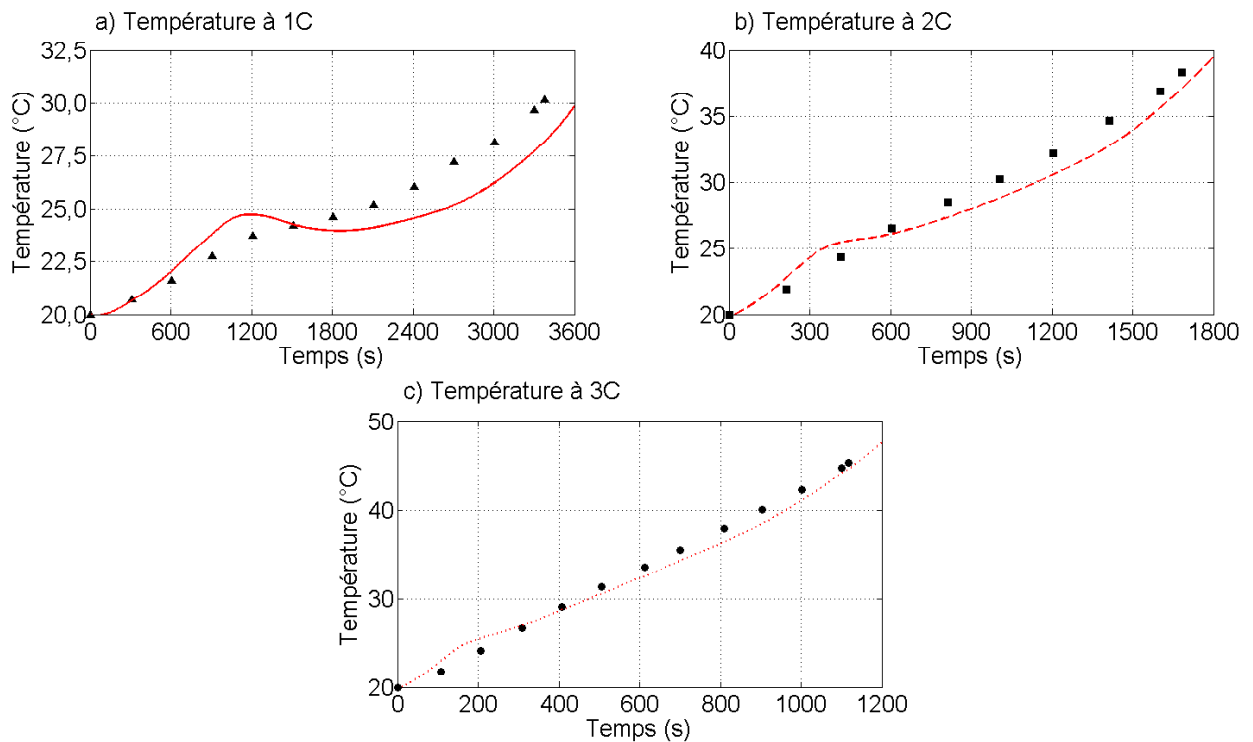


Figure AN. XII. 5 : Comparaison des températures expérimentales et simulées en décharge galvanostatiques

La Figure AN. XII. 5 présente la comparaison entre les résultats obtenus par la modélisation thermo-électrochimique et les essais de référence concernant la température. L'ordre de grandeur que le modèle fournit pour la température est assez raisonnable de manière générale, étant donné le manque d'informations disponibles concernant cet accumulateur. Cependant la chaleur de réaction est clairement surestimée. C'est elle qui engendre les fluctuations des trois courbes, et en particulier le maximum (24,7°C à 1180 s) et le minimum (24,0°C à 1870 s) sur la courbe de température calculée pour une sollicitation de 1C (Figure AN. XII. 5a)). La diminution de la température entre les deux extrema est de 0,7°C, tandis que la température mesurée sur la paroi de l'accumulateur LMO prismatique ne cesse d'augmenter malgré quelques fluctuations. Après 1190s, le modèle ne cesse de s'écarter des mesures expérimentales, jusqu'à une différence de 2,0°C. Les demi-réactions aux électrodes sont donc très endothermiques simultanément (comme le montre les variations d'entropie sur la Figure AN. VI. 2). A 2C et à 3C (Figure AN. XII. 5b) et c)), la température ne cesse d'augmenter, bien que l'effet exothermique en début de sollicitation reste marqué (à 380 s à 2C, et 170 s à 3C) alors que les températures expérimentales sont presque parfaitement linéaires. Suite à l'effet exothermique, l'écart entre le modèle et les mesures devient relativement constant (jusqu'à 1,7°C à 2C, et 1,4°C à 3C). L'écart maximal entre les températures mesurées et calculées diminue lorsque la sollicitation augmente. Le manque d'information concernant la conception de l'accumulateur LMO prismatique n'a pas permis d'en simuler convenable les comportements électrique et thermique.

Les résultats obtenus avec cette technologie sont plus approximatifs, que ceux obtenus concernant l'élément LFP prismatique, bien que les ordres de grandeur soient raisonnables. Cependant, le manque d'information concernant l'accumulateur LMO prismatique (en particulier en ce qui concerne sa conception à l'intérieur de l'emballage) semble expliquer ces résultats. Ce point ajouté au nombre de paramètres à intégrer dans le modèle rend son optimisation particulièrement difficile.

ANNEXE XIII. ESSAIS PRÉLIMINAIRES (CHAPITRE IV)

Les éléments chauffants utilisés sont différents des éléments LFP cylindriques du commerce dont ils doivent reproduire le comportement thermique. Il convient donc de réaliser quelques essais préliminaires dans le but d'estimer la puissance à injecter dans les éléments chauffants. En effet, l'utilisation de cartouches chauffantes introduites dans des boîtiers induit une différence d'inertie par rapport aux éléments réels (paragraphe Chapitre IV.I.3.1.). La manière de chauffer dans les éléments est elle aussi différente, puisque les boîtiers sont chauffés au centre, tandis que les accumulateurs sont chauffés de façon relativement uniforme dans tout leur volume.

Il est donc nécessaire de réaliser des essais préliminaires pour connaître la puissance à injecter dans les cartouches chauffantes dans le but d'être représentatif des résultats expérimentaux obtenus sur les accumulateurs réels. D'autre part des informations concernant les propriétés physiques des éléments chauffants, notamment leur chaleur spécifique, peuvent s'avérer utiles pour réaliser des simulations numériques.

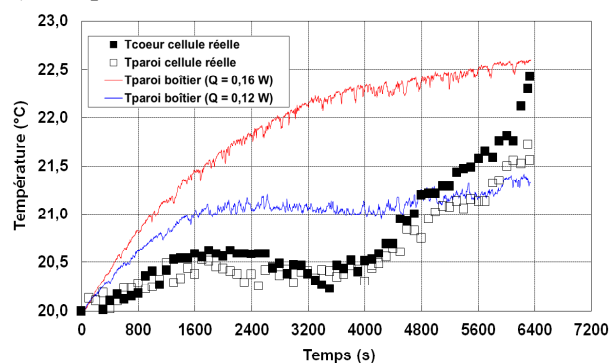
I. Estimation des puissances à injecter dans les éléments chauffants

Une étude thermique d'accumulateurs 26650 du commerce (LFP cylindriques) a été menée Chapitre II.II. . Elle avait pour but de simuler numériquement la température de ces accumulateurs. Pour la validation de la modélisation, des essais étaient réalisés en convection naturelle. Les températures étaient mesurées à l'aide de thermocouples de type K et de diamètre 0,5 mm placés en paroi et au cœur de l'accumulateur.

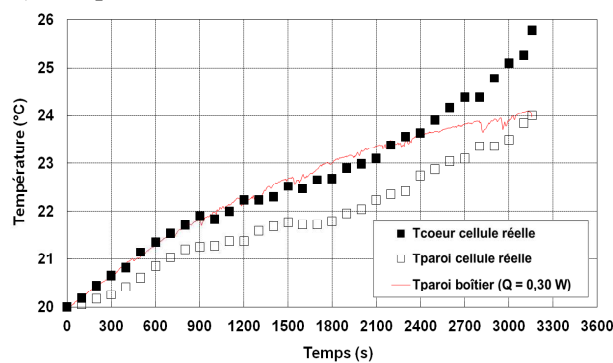
Une série d'essais préliminaires consiste à retrouver la puissance à injecter dans les éléments chauffants de façon à ce que les essais expérimentaux soient représentatifs d'un module d'accumulateurs réels. Tout comme l'étude expérimentale menée sur les accumulateurs du commerce, ces tests préliminaires sont réalisés à partir des quatre régimes de sollicitation étudiés, soient, $0,5C$, $1C$, $2C$ et $3C$.

Le banc expérimental pour les essais préliminaires consiste en un élément en acier inoxydable équipé d'une cartouche chauffante. Plusieurs puissances électriques sont injectées jusqu'à ce que les températures mesurées en paroi par les trois thermocouples, placés en trois points sur la hauteur de l'élément, se retrouvent dans la gamme de température mesurée entre le cœur et la paroi sur l'accumulateur du commerce. L'écart entre les trois mesures étant faible, la température moyenne de paroi de l'élément chauffant est tracée sur la Figure AN. XIII. 1, comparativement aux mesures expérimentales sur un élément réel :

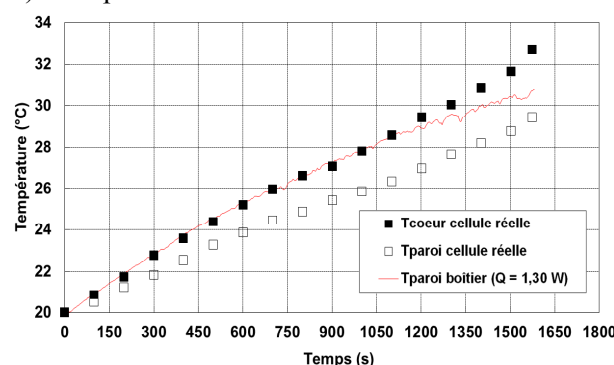
a) Température à 0,5C



b) Température à 1C



c) Température à 2C



d) Température à 3C

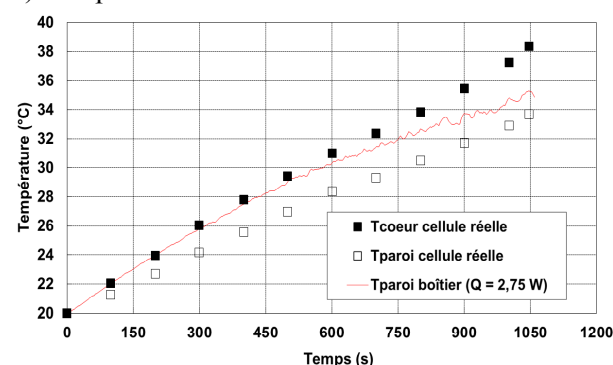


Figure AN. XIII. 1: Estimation de la puissance à générer pour simuler le comportement thermique d'un accumulateur réel a) 0,5C $Q = 0,14W$, b) 1C $Q = 0,30W$, c) 2C $Q = 1,30W$, d) 3C $Q = 2,75W$

La Figure AN. XIII. 1a-d) présente la comparaison entre l'échauffement des éléments et l'accumulateur du commerce pour les quatre régimes de sollicitations mentionnés précédemment. En ce qui concerne la Figure AN. XIII. 1c) et la Figure AN. XIII. 1d), l'échauffement simulé est très comparable à la montée en température de l'accumulateur réel. A ces régimes de sollicitation, l'effet Joule est plus important que la chaleur de réaction pour le l'accumulateur réel. Les inflexions résultantes de la chaleur de réaction sont plus visibles pour les régimes de 1C et 0,5C. Le banc expérimental, ne permettant de chauffer les éléments que par effet Joule simulera donc mieux l'échauffement instantané des fortes sollicitations. Cependant, pour l'estimation des puissances à injecter dans les éléments chauffants, l'échauffement moyen, c'est-à-dire l'élévation maximale de température de l'accumulateur sur toute la durée de la sollicitation doit permettre d'obtenir des résultats dans un ordre de grandeur satisfaisant à l'échelle du module de batterie.

La puissance désirée a été choisie de façon à ce que la température de paroi de l'élément à la fin de la décharge soit dans la gamme de température de la batterie du commerce. La Figure AN. XIII. 1b-d) montre que la puissance injectée dans la cartouche chauffante pour chaque sollicitation, respectivement 0,30 W à 1C, 1,30 W à 2C et 2,75 W à 3C, permet d'obtenir un échauffement semblable à l'accumulateur réel dans des conditions expérimentales similaires. La Figure AN. XIII. 1a présente deux essais dans le but d'estimer la puissance à injecter dans la cartouche chauffante : le premier surestime très légèrement la température cible avec l'utilisation d'une puissance électrique 0,16 W, et le second sous-estime légèrement la température finale de l'accumulateur réel avec une puissance de 0,12 W. Une puissance électrique de 0,14 W semble donc convenir pour simuler le comportement thermique de la décharge à 0,5C, sans nécessiter un essai supplémentaire. Les puissances à injecter dans les accumulateurs pour simuler les différents régimes de sollicitation galvanostatiques sont récapitulées dans le Tableau AN. XIII. 1 :

Régime de sollicitation	Puissance électrique à injecter dans la cartouche chauffante
0,5C	0,14 W
1C	0,30 W
2C	1,30 W
3C	2,75 W

Tableau AN. XIII. 1: Récapitulatif des puissances estimées pour chaque régime de sollicitation

II. Estimation des propriétés physiques des éléments chauffants

Les éléments chauffants sont constitués d'une cartouche chauffante insérée dans un boîtier en acier inoxydable. Les propriétés physiques du système global sont donc inconnues.

II.1. Masse volumique

La masse volumique peut être facilement retrouvée une fois la masse du système mesurée. La masse du système a été estimée à partir de la moyenne réalisée sur 3 mesures (Tableau AN. XIII. 2) :

Numéro de l'essai	Masse mesurée (g)
1	223,9
2	224,6
3	224,5
Moyenne	224,3

Tableau AN. XIII. 2 : Mesure de la masse d'un élément chauffant

La masse retenue est de 0,224 kg. Ainsi la masse volumique vaut 6462 kg.m^{-3} .

II.2. Chaleur spécifique

L'estimation de la chaleur spécifique est moins aisée. Le fabricant des cartouches chauffantes n'a pas fourni la valeur de leur chaleur spécifique. Ceci a empêché le calcul d'une chaleur spécifique équivalente pour tout le système.

Dans le but d'estimer cette propriété, des tests ont été réalisés en suspendant le système chauffant dans une enceinte sous vide. De cette façon, le transfert de chaleur par convection devient négligeable dans l'enceinte. Une sonde platine est placée en paroi de l'élément chauffant. Une seconde sur la paroi de l'enceinte. Deux essais ont été conduits avec de faibles puissances de façon à éviter d'engendrer des pertes radiatives non négligeables.

Le premier test consiste à incrémenter la puissance de chauffage dans l'élément de 1 à 5 W. En réalisant un bilan thermique où les pertes sont négligées, pour chaque point, et en moyennant les valeurs, il est ainsi possible d'obtenir une première valeur (cp_1) pour la chaleur spécifique. Une seconde valeur a été estimée à partir des mêmes données expérimentales en faisant l'hypothèse que l'émissivité du boîtier en acier inoxydable 304L vaut 0,73 [153], et que l'émissivité de l'enceinte sous vide (en acier inoxydable 316L) vaut 0,75 [154]. Les surfaces du boîtier et de l'enceinte sont supposées grises. Ainsi en utilisant le "facteur de forme gris" (équation AN. XIII. 1), il est possible d'estimer la chaleur spécifique du système :

$$F_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{boîtier}}} + \frac{S_{\text{boîtier}}}{S_{\text{enceinte}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{enceinte}}} - 1 \right)} \quad \text{AN. XIII. 1}$$

En prenant la valeur moyenne sur l'essai, une seconde estimation de la chaleur spécifique (cp_2) est déterminée.

Le second test consiste à chauffer l'élément avec une puissance constante de 0,1 W pendant 15 min. Une troisième valeur de la chaleur spécifique (cp_3) a été estimée à partir de la pente de la courbe de température. Les trois valeurs estimées sont récapitulées dans le Tableau AN. XIII. 3 :

Valeur	Valeur ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Ecart à la valeur cp_1
cp_1	585	0,0%
cp_2	564	-3,6%
cp_3	599	+2,4%

Tableau AN. XIII. 3 : Valeurs estimées pour la chaleur spécifique des éléments chauffants

Les trois valeurs estimées par les trois méthodes sont relativement écartées. Cet écart reste cependant raisonnable étant donné l'hypothèse sur les émissivités pour le rayonnement et les conditions expérimentales. L'ordre de grandeur est assez satisfaisant puisque la chaleur spécifique de l'acier inoxydable (qui est le matériau prépondérant dans le système) est d'environ $500 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et que les cartouches chauffantes contiennent de la magnésie, dont la chaleur spécifique est assez élevée par rapport à l'acier (le Centre de Transfert de Technologies Céramiques donne une gamme de valeurs comprises entre 870 et $880 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Etant donné que la valeur cp_1 correspond approximativement à la moyenne des trois résultats, cette valeur sera utilisée dans les calculs de validation des résultats expérimentaux.

ANNEXE XIV. DÉTAIL DU CALCUL DES INCERTITUDES DE MESURE (CHAPITRE IV)

Le calcul des incertitudes de mesure utilisé ici est conforme à celui proposé par le "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure" (GUM) (NF ENV 13005) [155], [156]. C'est-à-dire qu'il suit les quatre étapes de la méthode qu'il propose avec une approche modélisation. Les quatre étapes sont les suivantes :

- Evaluation des incertitudes types de chaque grandeur d'entrée
- Modélisation du processus de mesure
- Propagation des incertitudes
- Expression du résultat final

L'incertitude type des grandeurs d'entrée dépend de la précision de chaque capteur (fournie par le constructeur), à laquelle s'ajoutent les incertitudes liées à la lecture de la mesure (il s'agit de l'erreur liée à la centrale d'acquisition), et les incertitudes induites par la modification de la valeur mesurée (moyenne pour un signal bruité par exemple). L'incertitude type correspond à la somme de ces précisions divisée par $\sqrt{3}$, lorsque la limite supérieure et inférieure de la précision sont identiques (ce qui est toujours le cas pour les capteurs utilisés dans cette étude).

La formule de la loi de propagation des incertitudes s'écrit pour un résultat de mesure y (équation AN. XIV. 1) :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} u(x_i, x_j) \quad \text{AN. XIV. 1}$$

Avec : $u_c(y)$ l'incertitude type composée de la variable y , $u(x_i)$ l'incertitude type de la variable x_i , et $u(x_i, x_j)$ la covariance entre les variables x_i et x_j . Si les variables x_i ne sont pas corrélées, ce qui est le cas ici puisqu'un capteur ne fournit qu'une mesure, la formule peut être simplifiée par l'élimination du second terme à droite :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad \text{AN. XIV. 2}$$

Si les variables x_i sont indépendantes, deux cas particuliers de la fonction f permettent la simplification du calcul (en particulier des dérivées partielles). Si la fonction f traduit une somme, comme le propose par exemple l'équation AN. XIV. 3 :

$$y = x_1 + x_2 - x_3 \quad \text{AN. XIV. 3}$$

Alors, l'incertitude composée de y s'écrit :

$$u_c^2(y) = u^2(x_1) + u^2(x_2) + u^2(x_3) \quad \text{AN. XIV. 4}$$

Dans la suite, si l'incertitude cumulée sur une valeur suit ce modèle, il sera désigné comme le modèle 1. Le second cas particulier apparaît lorsque la fonction f traduit un produit ou un quotient, comme par exemple :

$$y = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3} \quad \text{AN. XIV. 5}$$

Alors, l'incertitude composée de y s'écrit :

$$\frac{u_c^2(y)}{y^2} = \frac{u^2(x_1)}{x_1^2} + \frac{u^2(x_2)}{x_2^2} + \frac{u^2(x_3)}{x_3^2} \quad \text{AN. XIV. 6}$$

Dans la suite, si l'incertitude cumulée sur une valeur suit ce modèle, il sera désigné comme le modèle 2. Si la fonction l'expression de la fonction f n'est pas aussi simple que dans les deux cas précédents, alors le calcul des dérivées partielles s'impose.

I. Evaluation des incertitudes type de chaque grandeur d'entrée

Précision des sondes PT100 air (Tableau AN. XIV. 1) :

Précision élément sensible	Précision (°C)	± 0,03	± 0,08
	Température (°C)	0	100
Précision capteur (°C)	0,06		
Précision acquisition (°C)	0,06		

Tableau AN. XIV. 1 : Précision des sondes PT100 air

Précision des sondes PT100 accumulateurs :

Précision capteur (°C)	Précision (°C)	± 0,16	± 0,06	± 0,16	± 0,26	± 0,36
	Température (°C)	-100	0	100	200	300
Précision acquisition (°C)	0,06					

Tableau AN. XIV. 2 : Précision des sondes PT100 accumulateurs

Précision du débitmètre 0-30 m³.h⁻¹ :

Précision capteur	± 0,7% de la lecture + ± 0,2 % de la pleine échelle d'étalonnage
Précision acquisition	± 0,0035% du signal compris entre 0V et 10V + ± 0,0005% de la gamme de tension (10V)

Tableau AN. XIV. 3 : Précision du débitmètre 0-30 m³.h⁻¹

Précision du débitmètre 0-100 m³.h⁻¹ :

Précision capteur	± 1% de la lecture + ± 0,5 % de la pleine échelle d'étalonnage + ± 0,2 % de la pleine échelle d'étalonnage pour la répétabilité
Précision acquisition	± 0,0035% du signal compris entre 0V et 10V + ± 0,0005% de la gamme de tension (10V)
Précision liée à la valeur moyenne	Ecart-type de la mesure

Tableau AN. XIV. 4 : Précision du débitmètre 0-100 m³.h⁻¹

Précision des mesures de tension :

Précision acquisition	± 0,0035% du signal compris entre 0V et 10V + ± 0,0005% de la gamme de tension (10V)
-----------------------	--

Tableau AN. XIV. 5 : Précision des mesures de tension

Précision des mesures d'intensités des courants :

Précision acquisition	± 0,1% du signal compris entre 0A et 1A + ± 0,01% de la gamme de courant (1A)
-----------------------	---

Tableau AN. XIV. 6 : Précision des mesures d'intensités des courants

Précision du capteur de pression :

Précision acquisition	± 0,5 % de la pleine échelle
Précision acquisition	± 0,0035% du signal compris entre 0V et 10V + ± 0,0005% de la gamme de tension (10V)

Tableau AN. XIV. 7 : Précision du capteur de pression

Précision du capteur de pression différentielle :

Précision acquisition	± 0,075% de la lecture
Précision acquisition	± 0,0035% du signal compris entre 0V et 10V + ± 0,0005% de la gamme de tension (10V)

Tableau AN. XIV. 8 : Précision du capteur de pression différentielle

Précision du capteur de vitesse d'air :

Précision acquisition	± 0,2% de la lecture + ± 0,5 % de la pleine échelle
Précision acquisition	± 0,0035% du signal compris entre 0V et 10V + ± 0,0005% de la gamme de tension (10V)

Tableau AN. XIV. 9 : Précision du capteur de vitesse d'air

II. Modélisation du processus de mesure et propagation des incertitudes

La modélisation du processus de mesure sera expliquée pour chaque variable calculée. Si la modélisation nécessite le développement de la loi de propagation des incertitudes, celle-ci sera fournie, sinon il sera signalé que la variable suit le modèle 1 ou le modèle 2, ou une combinaison des deux.

II.1. Puissances des accumulateurs

La puissance générée dans les accumulateurs est calculée à partir de la relation AN. XIV. 7 pour les accumulateurs connectés en série, et à partir de la relation AN. XIV. 8 pour l'accumulateur indépendant :

$$P_{ijk} = U_{ijk} \cdot I_{série}, \text{ avec } P_{ijk} \neq P_{222} \text{ et } U_{ijk} \neq U_{222} \quad \text{AN. XIV. 7}$$

$$P_{222} = U_{222} \cdot I_{indé} \quad \text{AN. XIV. 8}$$

L'incertitude cumulée sur les puissances des accumulateurs, qu'elles soient calculées par la relation (19) ou la relation (20) suivent le modèle 2.

II.2. Température moyenne de l'air

La température moyenne de l'air (Tg_{moy}) est calculée comme la moyenne arithmétique des valeurs mesurées par les capteurs Tg_1 et Tg_4 . La moyenne est une somme multipliée par une constante égale à l'inverse du nombre de coefficients intervenant dans la somme. L'incertitude cumulée sur la température moyenne de l'air suit donc le modèle 1.

II.3. Capacité thermique de l'air

La capacité thermique de l'air est calculée à partir de la relation IV.5 qui est un polynôme calculé à partir de la température moyenne de l'air. Le calcul de l'incertitude cumulée sur la capacité thermique de l'air est donné ci-dessous (relation AN. XIV. 9)

$$u_c^2(c_{p\text{ air}}) = \left[\begin{array}{l} -0,175903 + 2 \cdot 0,402136 \cdot 10^{-3} \cdot (T_{g\text{ moy}} + 273,15) \\ -3 \cdot 0,486946 \cdot 10^{-7} \cdot (T_{g\text{ moy}} + 273,15)^2 \end{array} \right]^2 \cdot u_c^2(T_{g\text{ moy}}) \quad \text{AN. XIV. 9}$$

II.4. Masse volumique de l'air

La masse volumique de l'air (notée ρ) est calculée à partir de la relation des gaz parfaits. L'incertitude cumulée sur cette variable suit donc le modèle 2.

II.5. Puissance thermique récupérée par l'air

La puissance thermique récupérée par l'air suit un bilan enthalpique :

$$P_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot \dot{Q} \cdot c_{p\text{ air}} (T_{g4} - T_{g1}) \quad \text{AN. XIV. 10}$$

La relation AN. XIV. 10 est la somme de deux produits. L'incertitude cumulée sur la puissance thermique récupérée par l'air est donc une composition du modèle 2 imbriqué dans le modèle 1.

II.6. Conductivité thermique de l'air

La conductivité thermique de l'air a été estimée en utilisant un polynôme passant par le maximum des points fournis dans la littérature [140]. La première incertitude sur cette valeur vient de l'écart du polynôme aux valeurs de la littérature. Une seconde incertitude résulte de l'incertitude type de la température moyenne de l'air. L'équation AN. XIV. 11 donne le carré de l'incertitude sur la mesure :

$$u_{c\text{ mesure}}^2(\lambda_{\text{air}}) = \left[-2 \cdot 3,02 \cdot 10^{-8} \cdot T_{g\text{ moy}} + 8,26 \cdot 10^{-5} \right]^2 \cdot u_c^2(T_{g\text{ moy}}) \quad \text{AN. XIV. 11}$$

L'équation AN. XIV. 12 donne l'incertitude composée globale sur la conductivité thermique de l'air :

$$u_c(\lambda_{\text{air}}) = \sqrt{u_{c\text{ mesure}}^2(\lambda_{\text{air}}) + u_{c\text{ écart polynôme}}^2(\lambda_{\text{air}})} \quad \text{AN. XIV. 12}$$

II.7. Vitesse de l'air dans le module

La vitesse de l'air dans le module est calculée à partir de la définition du débit (relation AN. XIV. 13) :

$$\dot{Q} = V_{\text{module}} \cdot S_{\text{passage}} \quad \text{AN. XIV. 13}$$

L'incertitude composée sur cette valeur se calcule donc selon le modèle 2.

II.8. Viscosité dynamique

La viscosité dynamique est calculée à partir des relations IV.2, IV.3 et IV.4. La relation IV.3 n'utilise que des données de la littérature, et n'intervient donc pas dans la loi de propagation des incertitudes. La loi de propagation des incertitudes s'écrit donc :

$$u_c^2(\mu) = \left[\frac{1}{\psi \cdot T_c} \cdot \left(4,61 \cdot 0,618 \cdot T_R^{(0,618-1)} + 2,04 \cdot 0,449 \cdot e^{(-0,449 \cdot T_R)} \right) \right]^2 \cdot u_c^2(T_{g\text{ moy}}) \quad \text{AN. XIV. 14}$$

II.9. Nombre de Reynolds et Nombre de Prandtl

Les nombre de Reynolds et de Prandtl sont des produits de variables dont les incertitudes ont déjà été calculées précédemment. La loi de propagation des incertitudes qui s'applique pour chacun de ces deux nombres sans dimension suit le modèle 2.

II.10. Nombre de Nusselt

Le nombre de Nusselt est calculé de deux façons différentes en fonction du régime d'écoulement.

a) Régime laminaire

Si le régime d'écoulement est laminaire, le nombre de Nusselt est calculé à partir de la corrélation de Sieder & Tate. Dans le calcul, il a été considéré que l'écoulement avait lieu dans des canaux rectilignes, et les interstices dans le sens orthogonal à l'écoulement ont été ignorés. Ainsi, la longueur d'un tube équivalent est de 205 mm. Le calcul de l'incertitude composée pour le nombre de Nusselt est décomposé en plusieurs étapes :

$$\left(\frac{\partial Nu}{\partial Re}\right)^2 = \left[1,86 \cdot \left(\frac{\mu_{air}}{\mu_p}\right)^{0,14} \cdot \left(\frac{Pr \cdot D_h}{L_{tube}}\right)^{0,33} \cdot 0,33 \cdot Re^{0,33-1} \right]^2 \quad \text{AN. XIV. 15}$$

$$\left(\frac{\partial Nu}{\partial Pr}\right)^2 = \left[1,86 \cdot \left(\frac{\mu_{air}}{\mu_p}\right)^{0,14} \cdot \left(\frac{Re \cdot D_h}{L_{tube}}\right)^{0,33} \cdot 0,33 \cdot Pr^{0,33-1} \right]^2 \quad \text{AN. XIV. 16}$$

$$\left(\frac{\partial Nu}{\partial \mu_{air}}\right)^2 = \left[1,86 \cdot \left(\frac{Re \cdot Pr \cdot D_h}{L_{tube}}\right)^{0,33} \cdot \mu_p^{-0,14} \cdot 0,14 \cdot \mu_{air}^{0,14-1} \right]^2 \quad \text{AN. XIV. 17}$$

$$\left(\frac{\partial Nu}{\partial \mu_p}\right)^2 = \left[1,86 \cdot \left(\frac{Re \cdot Pr \cdot D_h}{L_{tube}}\right)^{0,33} \cdot \mu_{air}^{0,14} \cdot (-0,14) \cdot \mu_p^{-0,14-1} \right]^2 \quad \text{AN. XIV. 18}$$

L'incertitude sur la viscosité dynamique en paroi a été calculée au même moment que celle de la viscosité dans les conditions de température qui lui sont propres. Enfin l'incertitude composée sur le nombre de Nusselt est calculée :

$$u_c(Nu) = \left[\left(\frac{\partial Nu}{\partial Re}\right)^2 \cdot u_c^2(Re) + \left(\frac{\partial Nu}{\partial Pr}\right)^2 \cdot u_c^2(Pr) + \left(\frac{\partial Nu}{\partial \mu_{air}}\right)^2 \cdot u_c^2(\mu_{air}) + \left(\frac{\partial Nu}{\partial \mu_p}\right)^2 \cdot u_c^2(\mu_p) \right]^{1/2} \quad \text{AN. XIV. 19}$$

b) Régime turbulent

En régime d'écoulement turbulent, le nombre de Nusselt est calculé à partir de la corrélation de Colburn, qui utilise des propriétés thermiques calculées à partir de la température de film. L'utilisation de la température de film est gardée dans le calcul d'incertitudes. L'incertitude composée sur le nombre de Nusselt en régime turbulent est fournie par la relation AN. XIV. 20 :

$$u_c(Nu) = \left[\left(0,023 \cdot Pr^{1/3} \cdot 0,8 \cdot Re^{(0,8-1)}\right)^2 \cdot u_c^2(Re) + \left(0,023 \cdot (Re^{0,8}) \cdot \left(\frac{1}{3}\right) \cdot (Pr^{(1/3)-1})\right)^2 \cdot u_c^2(Pr) \right]^{1/2} \quad \text{AN. XIV. 20}$$

II.11. Coefficient de transfert thermique

Le coefficient de transfert thermique est un produit (équation (10)). Son incertitude peut être calculée à l'aide du modèle 2.

II.12. Puissance fournie au fluide, puissance mesurée sur l'arbre du ventilateur pour le module et pour le pack complet

La puissance fournie au fluide est le produit de la perte de charge et du débit. Le calcul de son incertitude suit le modèle 2. Les incertitudes des puissances mesurées sur l'arbre du ventilateur (pour le module ou le

pack complet) sont identiques à celle de la puissance fournie au fluide, à une constante près (rendement du ventilateur pour le module, et produit du rendement du ventilateur et du nombre de modules équivalents pour le pack complet).

III. Expression du résultat final

Le résultat final est donné à l'aide d'une incertitude élargie. Cela signifie que toutes les valeurs calculées pour les incertitudes sont multipliées par un facteur $k = 2$, tel que pour la variable y :

$$U_c(y) = k \cdot u_c(y) \quad \text{AN. XIV. 21}$$

Le choix de la valeur du facteur k revient à faire une l'hypothèse, classiquement utilisée dans ce domaine, que l'intervalle proposé contient 95% des valeurs attribuables au mesurande, c'est-à-dire à la valeur qui est visée par l'utilisation du processus de mesure. Dans ce cas, l'incertitude étendue est dite : "incertitude donnée avec un niveau de confiance de 95%".

Dans chapitre, lorsque les incertitudes sont proposées sous la forme de pourcentage, c'est bien entendu la valeur élargie qui a été utilisée.

ANNEXE XV. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX COMPLÉMENTAIRES (CHAPITRE IV)

Cette partie regroupe les graphiques qui n'ont pas été tracés dans le corps du chapitre, puisqu'ils ne sont pas essentiels à sa compréhension. Cependant certaines parties du corps du chapitre y font références, c'est pourquoi il est intéressant de fournir ces graphiques. Ils sont commentés de manière succincte.

I. Cycle réel

Des graphiques complémentaires à l'étude du cycle réel sont proposés dans cette partie. Ils présentent la température de paroi des accumulateurs des essais en convection forcée de la série S1 (S1E2 à S1E4). L'essai S1E2 sera ensuite comparé à un calcul CFD 3D.

I.1. Température de paroi des éléments lors des essais en convection forcée de la série S1

Les premiers graphiques tracent les températures en fonction du temps des essais S1E2 (Figure AN. XV. 1), S1E3 (Figure AN. XV. 2) et S1E4 (Figure AN. XV. 3), auxquels la Figure IV.13 fait référence :

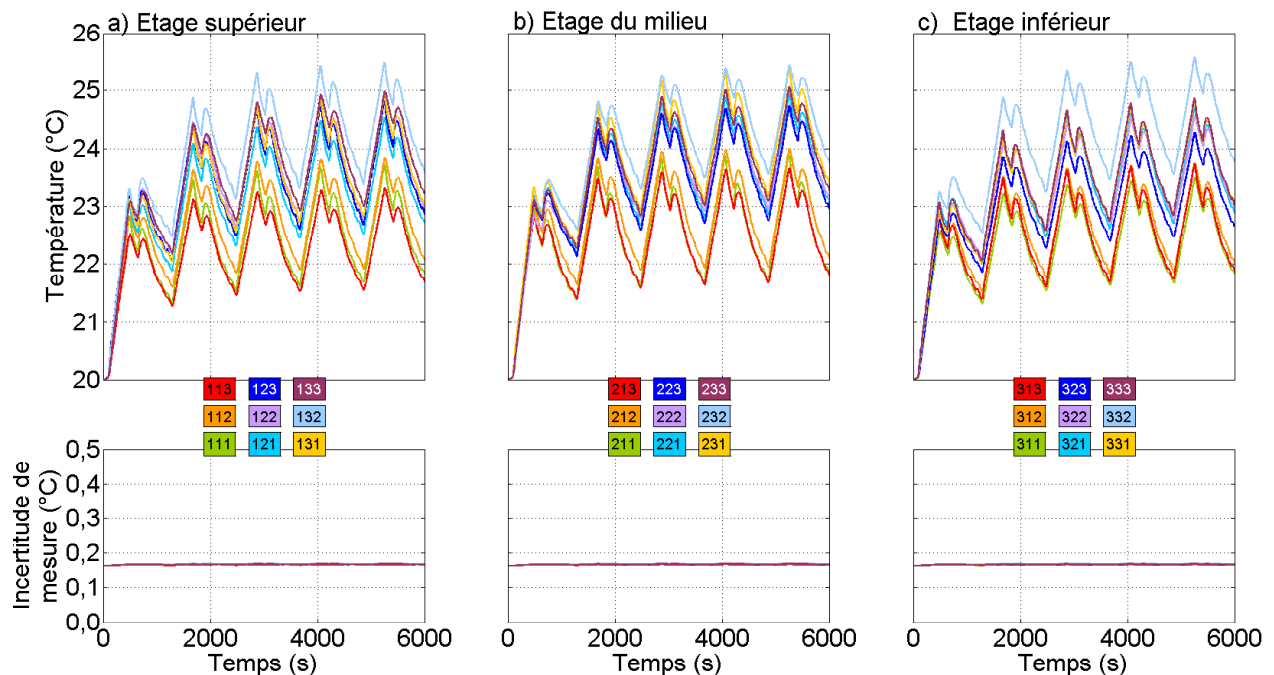


Figure AN. XV. 1 : Températures mesurées pendant l'essai S1E2 (vitesse d'air théorique en entrée 1 m.s^{-1}) en paroi des éléments

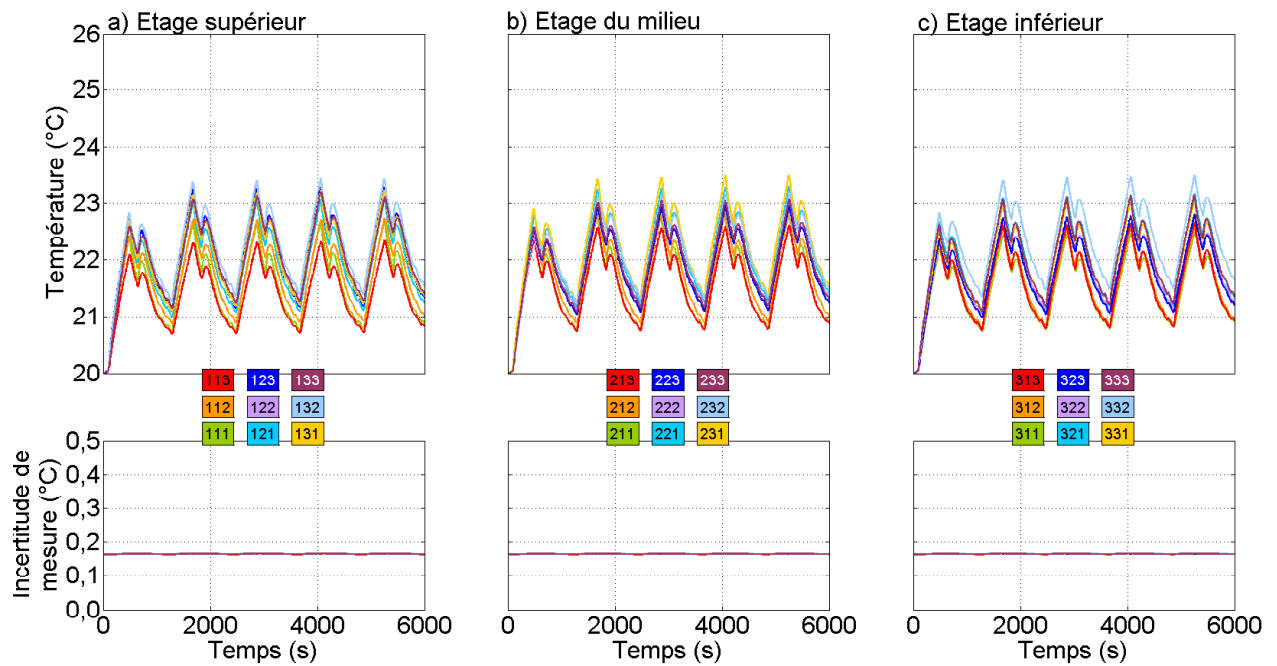


Figure AN. XV. 2 : Températures mesurées pendant l'essai S1E3 (vitesse d'air théorique en entrée 2 m.s^{-1}) en paroi des éléments

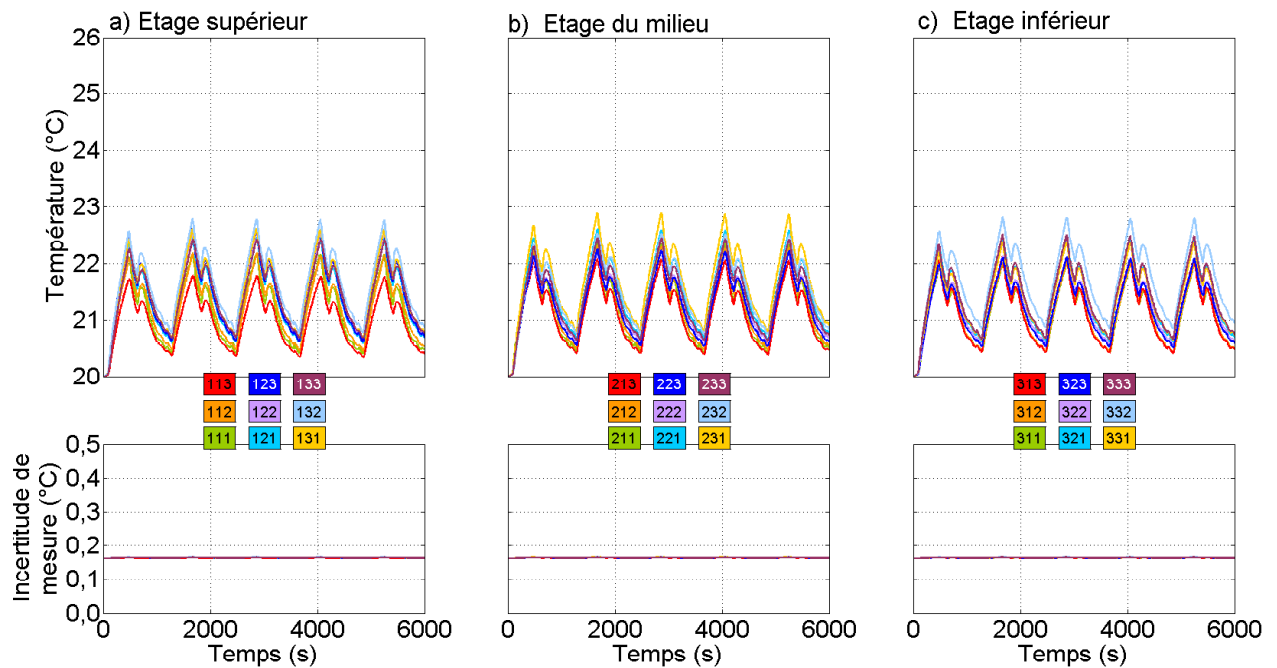


Figure AN. XV. 3 : Températures mesurées pendant l'essai S1E4 (vitesse d'air théorique en entrée 3 m.s^{-1}) en paroi des éléments

Comme la Figure IV.13 le suggère, lorsque le débit d'air augmente, la température moyenne des accumulateurs diminue. L'uniformisation du champ de température est elle aussi améliorée.

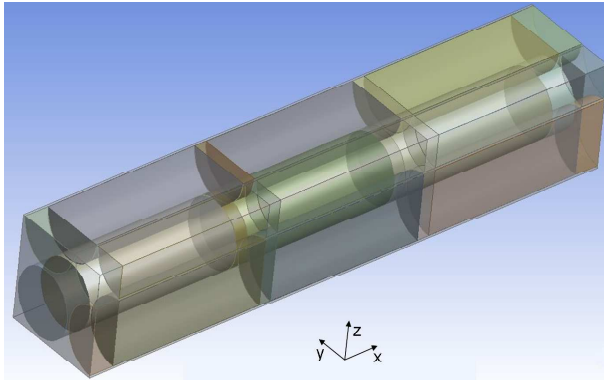
1.2. Comparaison de l'essai S1E2 avec un calcul numérique CFD 3D

Un modèle de validation des essais expérimentaux a été réalisé à l'aide du logiciel de calculs CFD ANSYS FLUENT®. Dans le modèle, seul le quart inférieur gauche (lorsque le module est vu de face) est simulé (Figure AN. XV. 4), de façon à réduire le nombre de mailles nécessaires au calcul, puisque le module

présente un plan de symétrie horizontal, et un second vertical. Seuls les éléments 212, 213, 222, 223, 232, 233, 312, 313, 322, 323, 332, 333 sont donc modélisés.

Avec une vitesse théorique d'entrée d'air de 1 m.s^{-1} , le régime d'écoulement est laminaire (Tableau IV-3), et l'air constitue un fluide monophasique. L'écoulement est donc modélisé à l'aide d'une équation de conservation de la masse, et d'une équation de conservation de la quantité de mouvement. Le transfert thermique est modélisé dans les éléments, et dans l'écoulement à l'aide de l'équation de l'énergie. Dans les éléments, une source de chaleur volumique et uniforme est injectée dans tout le volume de chaque élément. Cette source de chaleur suit les appels de puissance pendant deux cycles implémentés sur le banc d'essais.

a) Géométrie



b) Maillage

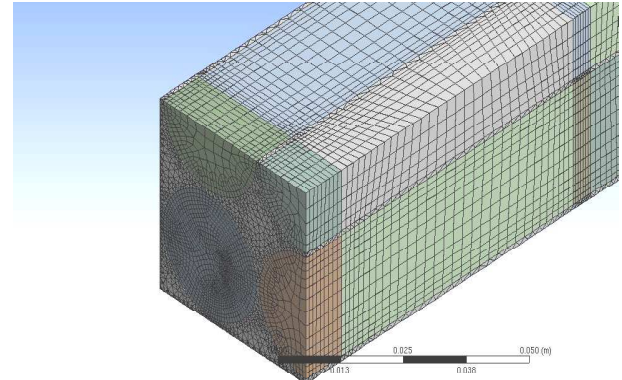


Figure AN. XV. 4 : Calcul numérique CFD

La comparaison entre la température mesurée expérimentalement et le modèle CFD pour les quatre éléments en entrée est fournie sur le graphique de la Figure AN. XV. 5 :

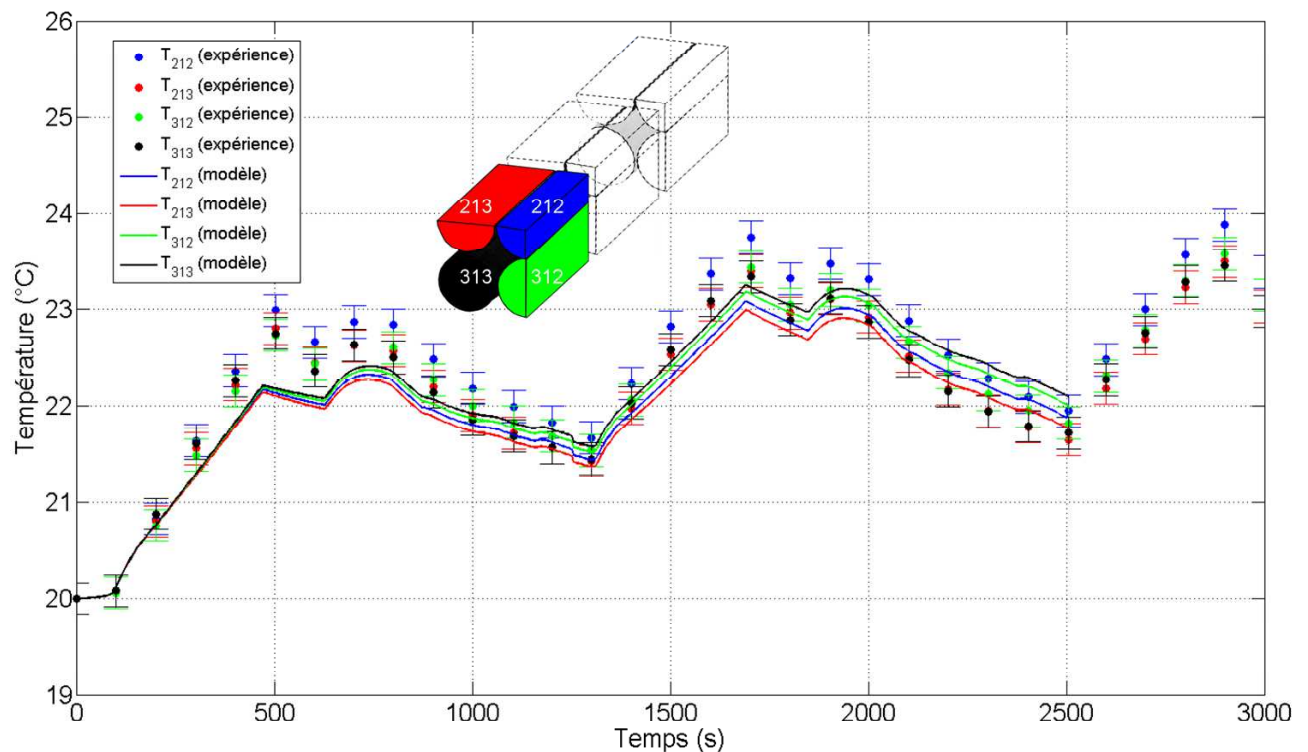


Figure AN. XV. 5 : Comparaison de la température de paroi des éléments à l'entrée du module, entre les résultats expérimentaux et le modèle numérique 3D

La comparaison des résultats expérimentaux et numériques montre un accord très satisfaisant. Les valeurs calculées numériquement ne sont pas très écartées des points expérimentaux, même si elles ne sont pas toujours dans la gamme d'incertitude de mesure des capteurs. Le plus grand écart de température entre les résultats numériques et expérimentaux est de $0,8^{\circ}\text{C}$ environ (à 500 s de sollicitation), ce qui est très raisonnable. C'est entre 300 s et 900 s qu'il est plus difficile pour le modèle de restituer les résultats expérimentaux avec un écart satisfaisant. Le même type de graphique est tracé pour les éléments du milieu (Figure AN. XV. 6), et en sortie de module (Figure AN. XV. 7).

Un écart légèrement moins important ($0,6^{\circ}\text{C}$ à 500 s) est enregistré sur la Figure AN. XV. 5. Cependant, mis à part à la fin du second cycle, l'accord entre les résultats expérimentaux et numériques est très bon sur l'ensemble de la durée de sollicitation. A la fin du second cycle, le modèle surestime légèrement la température des éléments de l'étage du milieu. Bien que trop accentuée, cette tendance concorde avec les résultats expérimentaux.

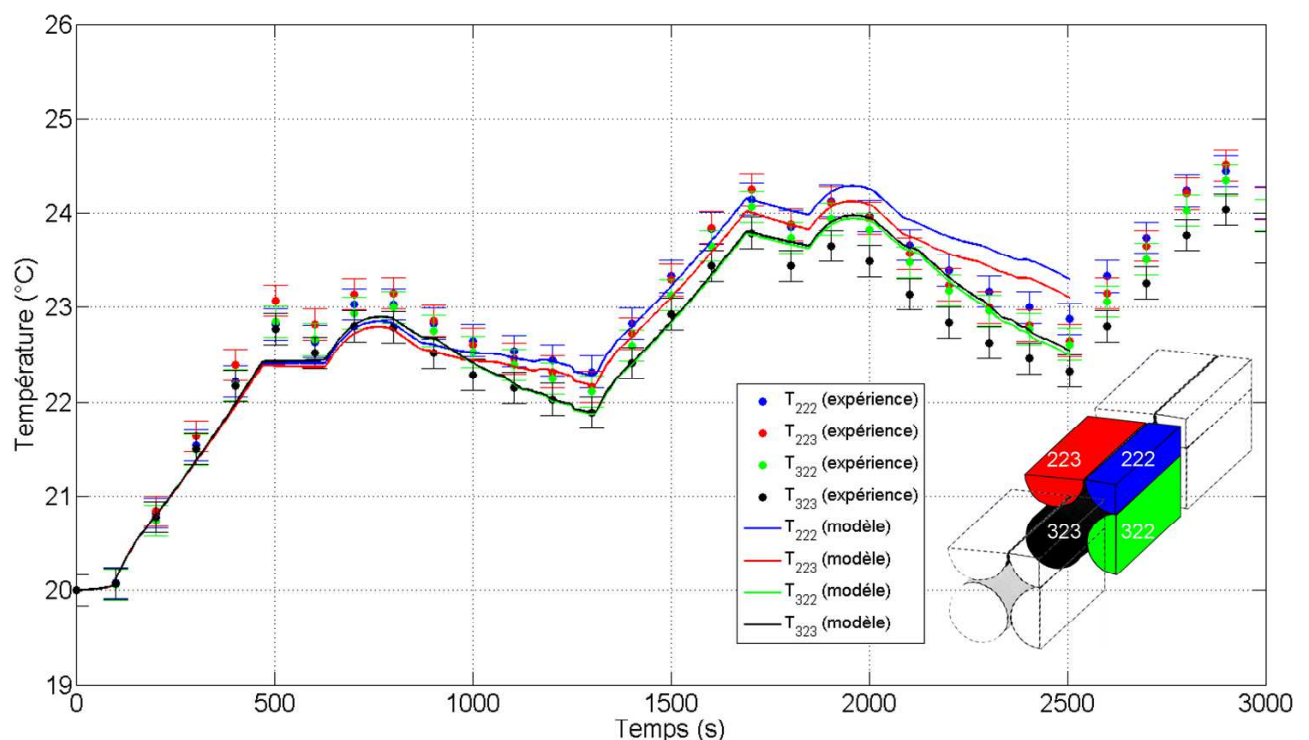


Figure AN. XV. 6 : Comparaison de la température de paroi des éléments au milieu du module, entre les résultats expérimentaux et le modèle numérique 3D

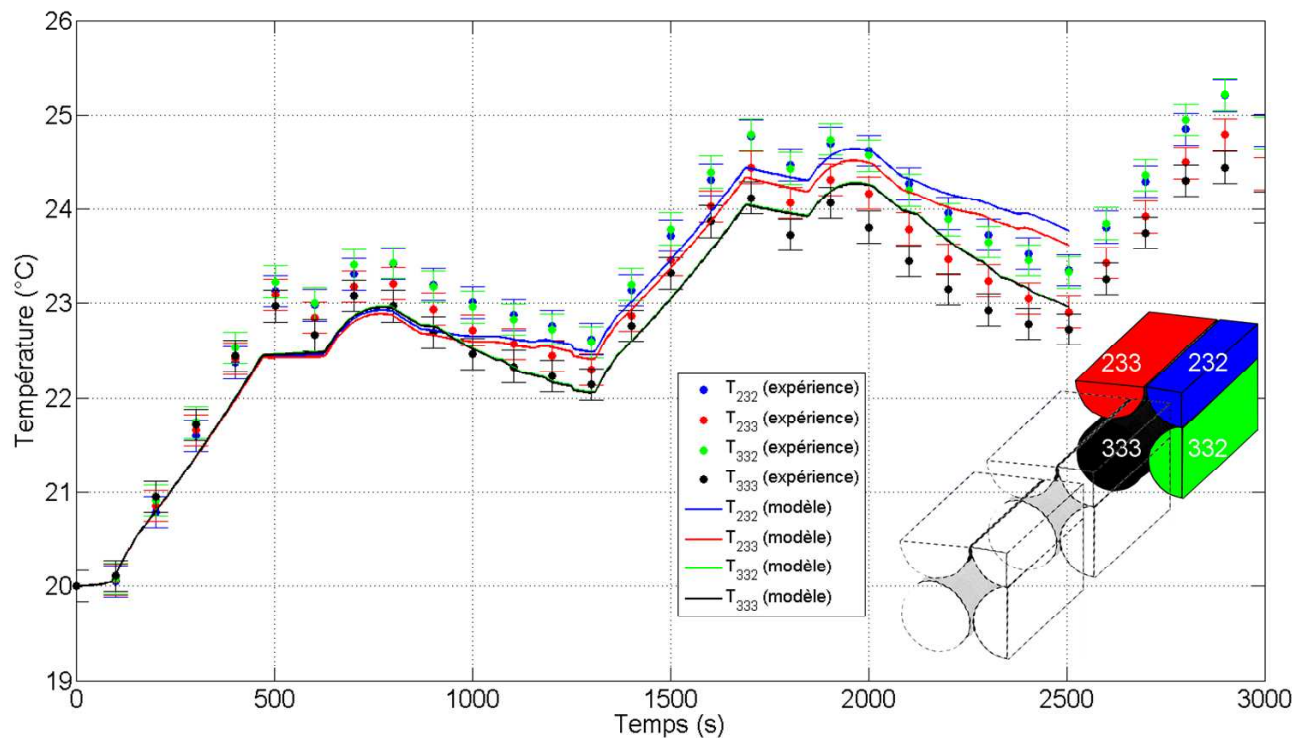


Figure AN. XV. 7 : Comparaison de la température de paroi des éléments en sortie du module, entre les résultats expérimentaux et le modèle numérique 3D

Un très bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques est obtenu par les résultats de la Figure AN. XV. 6. Le comportement du modèle est similaire aux résultats de la Figure AN. XV. 7.

II. Essais avec des sollicitations à courant constant

Des essais avec des sollicitations à courant constant ont été réalisés. Les résultats de ces séries d'essais sont proposés ici de manière très générale, car les tendances globales sont les mêmes que celles obtenues avec des sollicitations réelles. Ensuite, certains points sont comparés avec le modèle CFD 3D.

II.1. Résultats expérimentaux

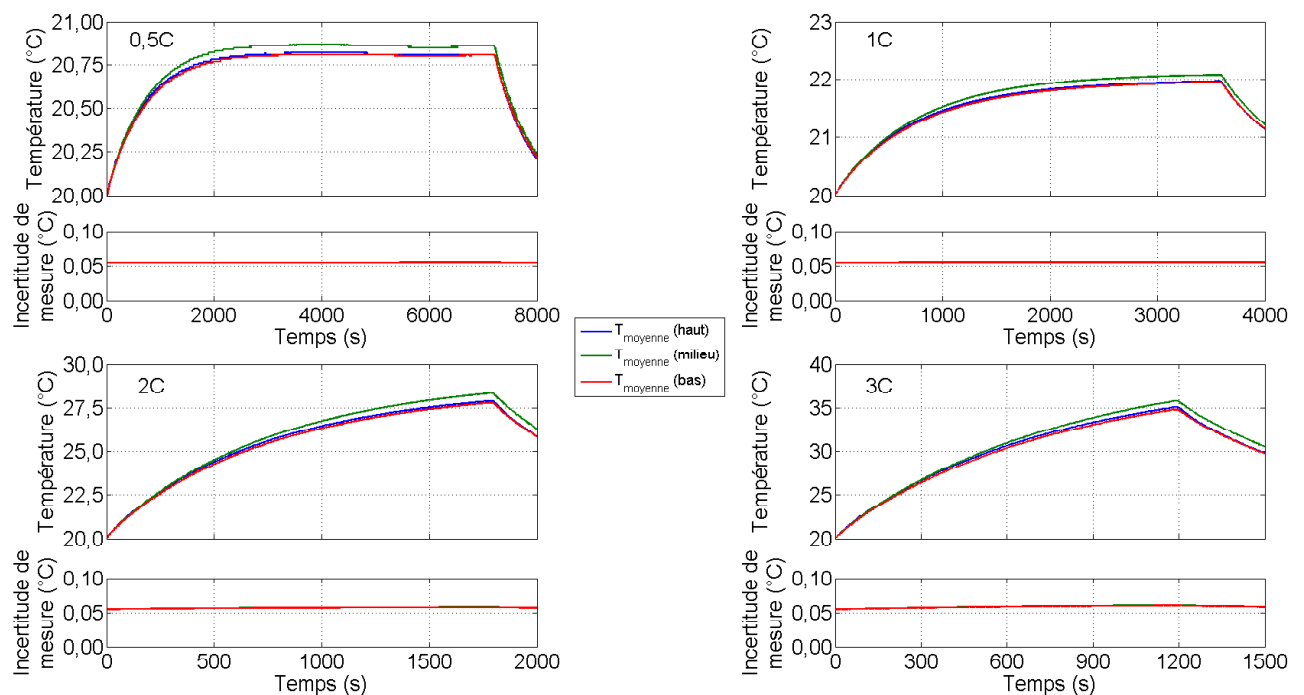
Des séries d'essais à courant constant ont également été menées. Les valeurs des courants correspondent à sollicitations de type 0,5C, 1C, 2C et 3C. Ces points ont été réalisés pour les trois débits cités dans le corps du rapport, soient $19,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $51,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et $80,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le récapitulatif des essais est donné dans le Tableau AN. XV. 1 :

		Débit	Puissance
Série S4 : Courant constant, débit $19,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Essai S4E1	$19,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Pour un courant de $0,5C$
	Essai S4E2		Pour un courant de $1C$
	Essai S4E3		Pour un courant de $2C$
	Essai S4E4		Pour un courant de $3C$
Série S5 : Courant constant, débit $51,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Essai S5E1	$51,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Pour un courant de $0,5C$
	Essai S5E2		Pour un courant de $1C$
	Essai S5E3		Pour un courant de $2C$
	Essai S5E4		Pour un courant de $3C$
Série S6 : Courant constant, débit $80,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Essai S6E1	$80,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Pour un courant de $0,5C$
	Essai S6E2		Pour un courant de $1C$
	Essai S6E3		Pour un courant de $2C$
	Essai S6E4		Pour un courant de $3C$

Tableau AN. XV. 1 : Récapitulatif des essais avec une sollicitation à courant constant

Pour ces séries d'essais, seules les températures moyennes de chaque étage sont fournies, ce qui permet de limiter le nombre de graphiques.

La température moyenne du module refroidi à l'aide d'air à $19,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, est fournie pour les quatre sollicitations à courant constant sur les graphiques de la Figure AN. XV. 8 :



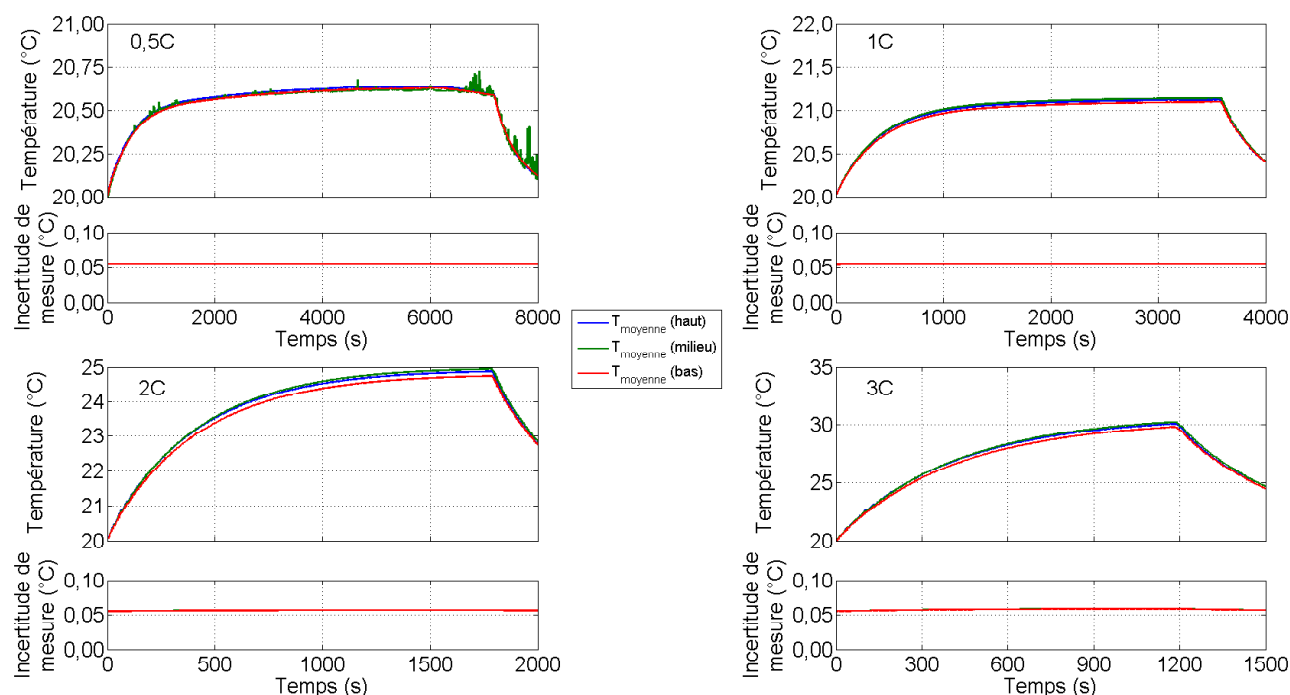


Figure AN. XV. 9 : Température moyenne (et incertitude de mesure) de chaque étage du module pour une vitesse théorique d'air en entrée de module de 2 m.s^{-1}

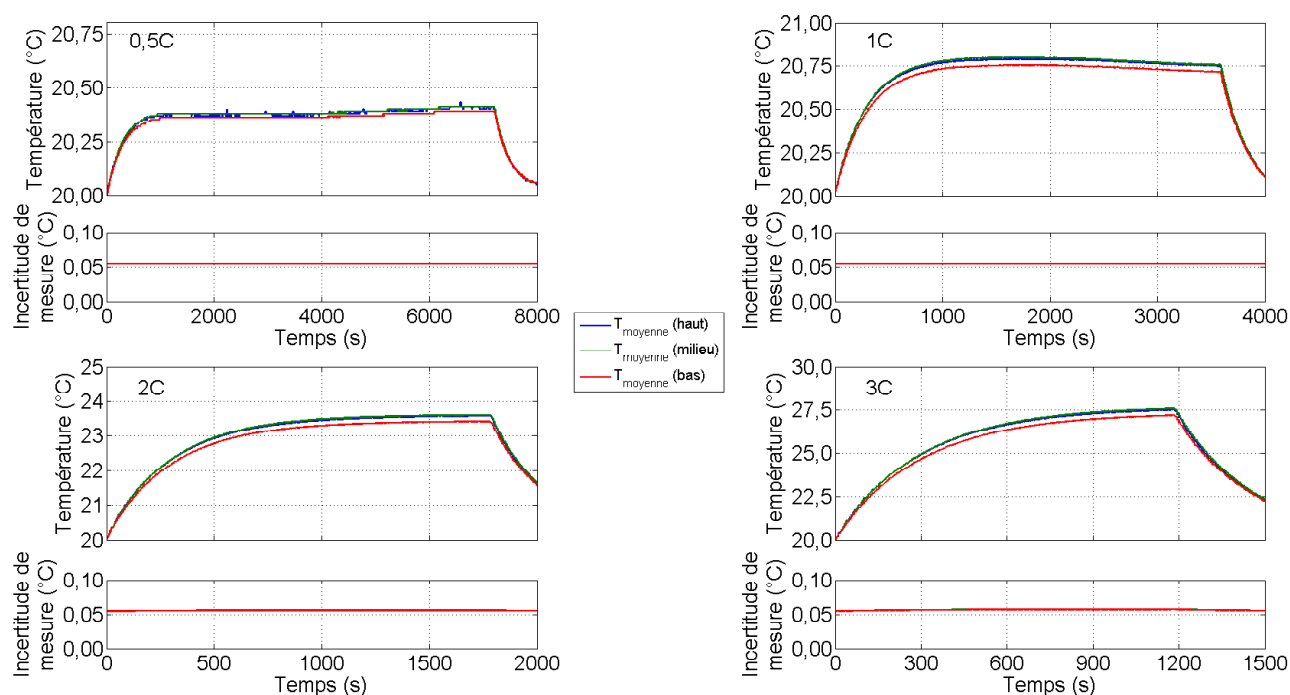


Figure AN. XV. 10 : Température moyenne (et incertitude de mesure) de chaque étage du module pour une vitesse théorique d'air en entrée de module de 3 m.s^{-1}

Sur l'ensemble des graphiques de la Figure AN. XV. 8 (série S4), Figure AN. XV. 9 (série S5), Figure AN. XV. 10 (série S6), La température moyenne du plan d'accumulateurs du milieu est toujours la plus élevée. La température augmente avec le régime de sollicitation. Plus la vitesse d'air augmente, plus la température moyenne du module diminue. Par exemple, la température finale de chaque essai est répertoriée dans le Tableau AN. XV. 2 :

			Température finale moyenne (°C)			
			E1	E2	E3	E4
Vitesse théorique d'air en entrée (m.s ⁻¹)			0,5C	1C	2C	3C
Série	S4	1	20,8	22,0	28,0	35,3
Série	S5	2	20,6	21,1	24,9	30,0
Série	S6	3	20,4	20,7	23,5	27,4

Tableau AN. XV. 2 : Température finale obtenue pour chaque essai avec une sollicitation à courant constant

Les fluctuations de température à 0,5C et à 1C, ne peuvent bien entendu pas être reproduites facilement à l'aide d'une source de chaleur de type joule uniquement. A 0,5C, le régime permanent est atteint pendant la durée de sollicitation pour les trois débits (à 2860 s pour une vitesse théorique d'air en entrée de 1 m.s⁻¹, à 2184 s pour la série de points S5 à 1016 s pour un débit de 80,4 m³h⁻¹).

II.2. Comparaison avec les résultats numériques

Le modèle CFD 3D a également été utilisé pour simuler le module soumis à des sollicitations électriques à courant constant (0,5C et 3C) pour des vitesses d'entrée d'air théoriques de 1, 2 et 3 m.s⁻¹. Les modèles utilisés pour les simulations varient en fonction de la sollicitation et du débit à fournir. Un récapitulatif des modèles utilisés est proposé dans le Tableau AN. XV. 3 :

			Sollicitation à 0,5C	Sollicitation à 3C
Vitesse théorique d'air en entrée (m.s ⁻¹)	Régime découlement	Modèle découlement	Dépendance du phénomène au temps	Dépendance du phénomène au temps
1	Laminaire	Laminaire	permanent	transitoire
2	Transition	Turbulent k- ω SST	Permanent	transitoire
3	Transition	Turbulent k- ω SST	Permanent	transitoire

Tableau AN. XV. 3 : Simulation CFD des essais en décharge à courant constant

Le paragraphe II.1. a montré que quelque soit le régime découlement, un régime permanent est atteint pour les essais réalisés avec une sollicitation à 0,5C (essais S4E1, S5E1 et S6E1). Ceci justifie l'hypothèse utilisée dans les calculs concernant la dépendance au temps. Dans la partie Chapitre IV.II.2.2. , le régime d'écoulement a été défini, pour les trois débits utilisés dans cette étude, à partir du calcul du nombre de Reynolds. Il justifie donc le choix d'un calcul en écoulement laminaire pour une vitesse théorique en entrée de 1 m.s⁻¹, et de simulations en régime turbulent pour les autres vitesses théoriques d'entrée choisies. Le choix du modèle de turbulence, s'est porté vers le modèle k- ω SST. En effet, la géométrie de la maquette est très confinée, et l'ensemble des parois de la section d'essais et des éléments ont donc une forte influence sur l'écoulement d'air. Dans ces conditions, le modèle k- ω est plus performant que le modèle k- ϵ , car les termes qui sont ajoutés dans les équations de transport permettent de reproduire le pic dans l'énergie cinétique de turbulence en proche paroi qui a été mis en évidence par des simulations numériques directe (DNS, Direct Numerical Simulation) [157]. D'autre part, la version SST (Shear Stress Transport, transport de la contrainte de cisaillement), permet de passer graduellement dans la couche limite d'un modèle k- ω à un modèle k- ϵ en dehors de la couche limite. Elle permet également, de modifier la formulation de la viscosité turbulente, qui influe sur les effets du transport de la contrainte de cisaillement turbulent. C'est de plus le seul modèle testé qui a permis de simuler correctement l'écoulement avec un débit de 80,4 m³h⁻¹.

Les résultats obtenus avec une sollicitation à 0,5C sont représentés sur la Figure AN. XV. 11. A 3C, ils sont tracés sur la Figure AN. XV. 12.

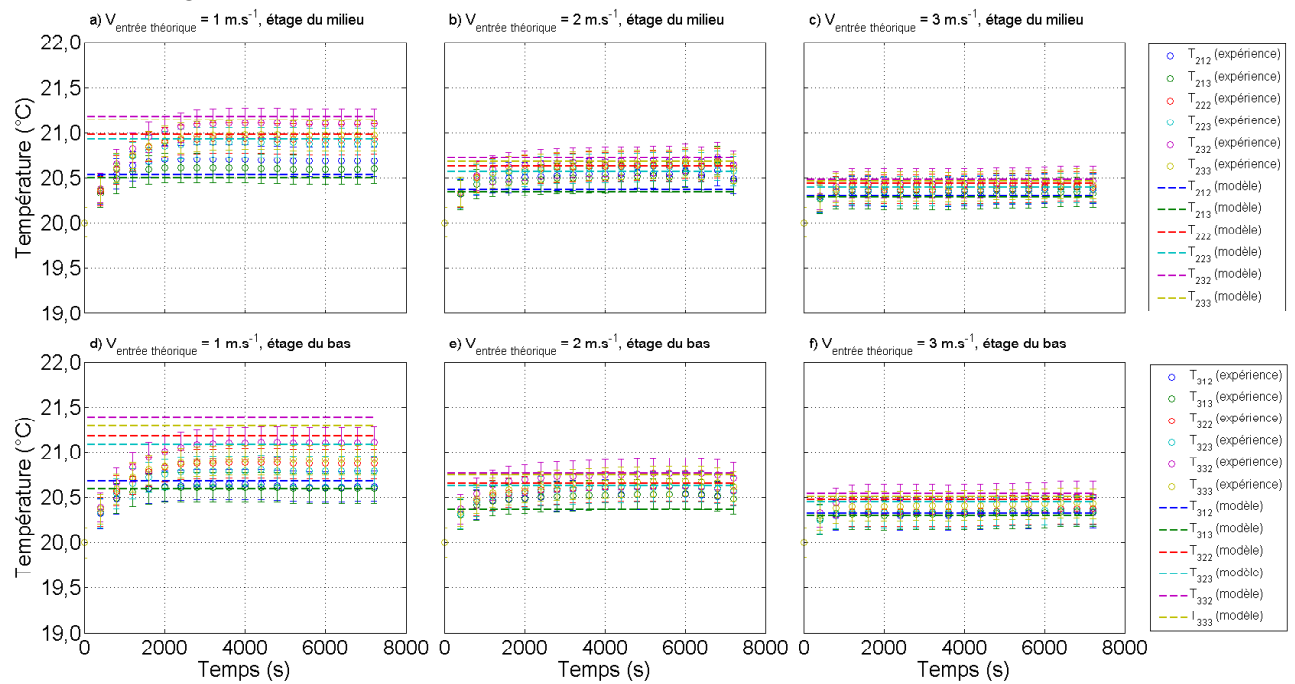


Figure AN. XV. 11 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques pour un module sollicité à 0,5C, sous trois débits d'écoulement différents

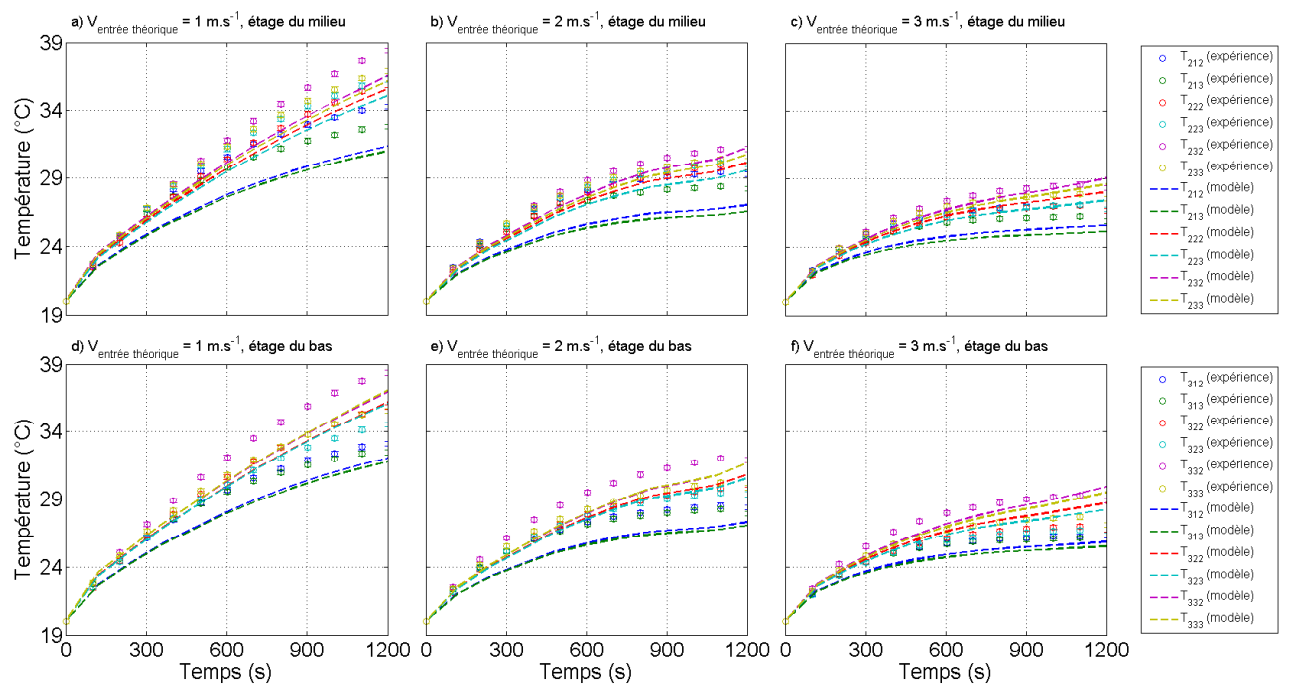


Figure AN. XV. 12 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques pour un module sollicité à 3C, sous trois débits d'écoulement différents

Sur la Figure AN. XV. 11, les températures calculées par le modèle (constantes, en raison du régime permanent) sont raisonnables car elles sont toujours situées dans les gammes d'incertitude des points expérimentaux (sauf les éléments 332 et 333 sur le graphique de la Figure AN. XV. 11e)). L'ordre du niveau de température des éléments du plus chaud au plus froid est conservé entre l'expérience et le calcul.

A 3C (Figure AN. XV. 12), les résultats sont encore obtenus avec un accord raisonnable pour la plupart des éléments simulés. Cependant, les températures des éléments situés à l'amont du module (212, 213, 312 et 313) sont moins bien calculées en raison du fort effet du cisaillement lors de l'entrée de l'air dans le module. La longueur d'établissement de l'écoulement est trop courte dans le modèle pour que la condition limite à l'entrée du module puisse être bien modélisée.